

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



FACULTADES DE CIENCIAS QUÍMICAS, INGENIERÍA Y MEDICINA

PROGRAMA MULTIDISCIPLINARIO DE POSGRADO EN
CIENCIAS AMBIENTALES

MOVILIZACIÓN DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS (EPT) EN LA
RIZÓSFERA DE *VIGUIERA DENTATA*, UNA ESPECIE VEGETAL TOLERANTE, DE
SUELOS DE VILLA DE LA PAZ, MATEHUALA, S.L.P.

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES

PRESENTA:

I.A. GUADALUPE VÁZQUEZ RODRÍGUEZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ROBERTO BRIONES GALLARDO.

COMITÉ TUTELAR:

DRA. CATALINA ALFARO DE LA TORRE.

DR. JUAN ANTONIO REYES AGÜERO

DR. MARCOS G. MONROY FERNÁNDEZ

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P.

MAYO DE 2007

PROYECTO DESARROLLADO EN EL
LABORATORIO DE RESTAURACIÓN AMBIENTAL
DEL INSTITUTO DE METALURGIA DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA
DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ

CON FINANCIAMIENTO DEL:
PROYECTO INTEGRAL SEMARNAT-2002-C01-0362
CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA (CONACYT)
BECA-TESIS (182499)

LA MAESTRÍA EN CIENCIAS AMBIENTALES ESTA INCLUIDO EN EL PADRÓN
NACIONAL DE POSGRADOS DEL CONACYT.

DEDICATORIA

A mis padres Benito y Micaela por su amor y enseñanzas.

A mis hermanos y tía Rosa por su apoyo y consejos.

A Francisco por ser mi compañero y cómplice y estar en todo momento.

A Mauricio, Leonardo y Felipe.

AGRADECIMIENTOS

Al Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, especialmente a los profesores por su dedicación y apoyo.

A la Universidad Autónoma de San Luis Potosí y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo para el desarrollo de este trabajo.

A la Facultad de Ingeniería a través del Instituto de Metalurgia y al Instituto de Zonas Desérticas, por las facilidades otorgadas para el desarrollo de este trabajo.

Al director de tesis el Dr. Roberto Briones Gallardo, por su dedicación, tiempo y paciencia durante todo este tiempo.

A la Dra. Maria Catalina Alfaro de la Torre, Dr. Marcos G. Monroy Fernández y Dr. Juan Antonio Reyes Agüero, por las aportaciones realizadas a esta investigación.

Al Taxónomo José García Pérez del Instituto de investigaciones en zonas desérticas (IIZD), por la identificación de la flora de la zona de estudio (Villa de la Paz Matehuala y Agua Buena, San Luis Potosí).

A la Q.F.B. Josefina Acosta del IIZD, por el apoyo en la selección de semillas de *Viguiera dentata*.

A la Biol. Gabriela V. Cilia López del IIZD, por su apoyo en el protocolo para determinación de la viabilidad de semillas de *Viguiera dentata*.

A la M.C. Donají Josefina González Mille, por su apoyo en el análisis estadístico.

A todos aquellos que alguna u otra forma contribuyeron al desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros del PMPCA y del Instituto de Metalurgia, por su apoyo en el desarrollo de este trabajo.

Al Arq. Ricardo Villasís Keever por su apoyo y amistad.

A Francisco por todo su apoyo y no dejarme rendir durante este tiempo.

Resumen

Se determinó la movilidad y bioaccesibilidad de metales (e.g. plomo, cadmio, zinc y cobre) y arsénico en suelo rizosférico, impactado por la actividad minera, de *Viguiera dentata*. Las determinaciones se llevaron a cabo con dos protocolos de extracción secuencial sucesiva y una extracción con solución sintética de ácidos orgánicos. La muestra de suelo rizosférico se colectó próximo a una zona de deposición de jales, la cual se encuentra actualmente en operación en el distrito minero de Villa de la Paz-Matehuala, San Luis Potosí México. Los resultados obtenidos fueron comparados con el comportamiento observado en una muestra de suelo rizosférico, de la misma especie vegetal, recuperada de la localidad de Agua Buena en el que se presupone que el impacto de la deposición de jales es menor.

En general se puede decir que los análisis de difracción de rayos X, de ambos suelos, mostraron que las fases predominantes fueron calcita, cuarzo, ortoclasa, hedenbergita, montmorillonita y yeso. En particular, las concentraciones totales de plomo, cadmio y arsénico, en la fracción menor a 200 micras del suelo rizosférico, del área de deposición de jales, fueron aproximadamente de 1118, 76 y 16767 mg.kg⁻¹ respectivamente. Las concentraciones totales de plomo, cadmio y arsénico en el suelo rizosférico de Agua Buena fueron ~83, ~3 y ~6 mg.kg⁻¹ respectivamente. En base a estos resultados, se decidió denominar al suelo de Agua Buena como suelo de referencia.

Se constató la tolerancia de *Viguiera dentata*, recolectada en los sitios de deposición de jales. Lo anterior se puso en evidencia cuando se determinó que, de las semillas de *Viguiera dentata* recolectadas en el sitio de deposición de jales, el 92% era viables presentando un 80% de germinación. Independientemente de la respuesta bioquímica que la especie vegetal *Viguiera dentata* pueda expresar por su exposición a metales y arsénico, este estudio demostró que su tolerancia a sitios impactados por la actividad minera, esta relacionada con la baja disponibilidad de plomo, cadmio y arsénico, y más que con las concentraciones totales determinadas en este sitio.

Los resultados de las extracciones secuenciales permitieron diferenciar las concentraciones de metales y arsénico que podrían estar disponibles en los sitios impactados por la deposición de jales, definiendo las fracciones: INT, CA, OFM, MOS y RES.

Se observó que de las concentraciones totales de plomo, cadmio y arsénico, del suelo de deposición de jales, solamente es disponible por intercambio iónico el 38.9, 3.4 y 0.15 % respectivamente. El 15.8, 21.8 y 1.2 % de plomo, cadmio y arsénico respectivamente; se encuentra asociado a carbonatos. El 33.8, 53.4 y 1.2% de plomo, cadmio y arsénico respectivamente, se encuentra en la fracción de OFM, y el 17.9, 3.3 y 25% de plomo, cadmio y arsénico respectivamente, se encuentran en fases orgánicas y sulfuros minerales.

Sin embargo el protocolo de extracción secuencial específica para arsénico permitió establecer que el 8.9% de la concentración total de este elemento, puede ser asociado a la fracción intercambiable aniómicamente. Además, la extracción con una solución sintética de ácidos orgánicos, que podría simular la composición local en la rizósfera de la especie vegetal, sugiere que solamente se encuentra bioaccesible el 0.9, 6.7 y 0.4 % de plomo, cadmio y arsénico respectivamente. Lo anterior permite sustentar que la concentración a la cual la especie vegetal *Viguiera dentata* se encuentra expuesta, en este sitio, es mínima comparada con las concentraciones totales. Lo cual sugiere que la cuantificación en la biomasa aérea de esta especie vegetal podría ser utilizada para reconocer sitios con mayor o menor grado de bioaccesibilidad, comparando la concentración de arsénico acumulada en las hojas de *Viguiera dentata*, con la fracción intercambiable aniómicamente del suelo rizosférico de esta misma planta. Lo anterior puede ser considerado como una de las perspectivas de mas relevantes de este trabajo de tesis.

CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	1
2. ANTECEDENTES	4
2.1. Factores que afectan la movilidad de EPT en suelos	4
2.2. Precipitación/disolución de fase sólida	6
2.3. Coprecipitación	6
2.4. Carbonatos	6
2.5. Oxihidróxidos de Fe y Mn	7
2.6. Materia orgánica	9
2.7. Arcillas	10
2.8. Movilidad de EPT	11
2.9. Movilización y retención de arsénico	13
3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	17
3.1. Justificación	17
3.2. Objetivo general	19
3.3. Objetivos específicos	19
4. METODOLOGÍA	19
4.1. Ubicación geográfica y vegetación del sitio de estudio	19
4.2. Caracterización mineralógica por análisis de difracción de rayos X	22
4.3. Selección y preparación de muestras de suelo	23
4.4. Digestión total de suelos	23
4.5. Control de calidad	24
4.6. Análisis estadístico	24
4.7. Determinación de pH	24
4.8. Muestreo de semillas de <i>Viguiera dentata</i>	25
4.9. Prueba de viabilidad de semillas	25
4.10. Porcentaje de germinación	25
4.11. Estudio de movilidad de metales en suelo	26
4.12. Estudio de movilidad de arsénico en suelo	28

4.13. Movilidad de EPT en presencia de una solución sintética de de ácidos orgánicos de bajo peso molecular.	29
4.14. Análisis químicos por espectroscopia de absorción atómica (EAA).	30
4.15. Análisis de sulfatos	31
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES	33
5.1. Caracterización por difracción de rayos-X (DRX) de SR y SC.....	33
5.2 Distribución granulométrica del suelo de los sitios de muestreo.....	35
5.3. Porcentajes de recuperación obtenidos con los materiales de referencia.	36
5.4. Concentración total de elementos mayores y de EPT en SR y SC	37
5.4.1. Elementos mayores en SR y SC.....	37
5.4.2. EPT en SR y SC.....	39
5.5. Viabilidad y porcentaje de germinación de semillas de <i>Viguiera dentata</i>	40
5.6. Análisis de sulfato	42
5.7. Análisis de movilidad de EPT en SR y SC con el protocolo de extracción ESS1	44
5.7.1. Plomo	45
5.7.2. Arsénico	49
5.7.3. Cadmio	53
5.7.4. Zinc	56
5.7.5. Cobre	59
5.7.6. Calcio	62
5.8. Bioaccesibilidad de EPT y elementos mayores por ácidos orgánicos.	65
5.8.1. Bioaccesibilidad en SR.....	65
5.8.2. Bioaccesibilidad en SC.....	67
5.9. Movilidad de EPT en presencia de fosfatos (protocolo ESS2).....	73
5.9.1. Plomo	73
5.9.2. Arsénico	76
5.9.3. Cadmio	79
5.9.4. Zinc	81
5.9.5. Cobre	84
5.9.6. Calcio	87
6. CONCLUSIONES.....	91
7. PERSPECTIVAS.....	94
8. BIBLIOGRAFÍA	95

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Carga superficial de oxihidróxidos de Fe en función del pH y fuerza iónica, I).	8
Figura 2.2. Formula de Dragunov representando una estructura hipotética de un ácido húmicos con diferentes grupos funcionales (Stevenson, 1982).	9
Figura 2.3. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O ₂ -H ₂ O. (Smedley, 2002).	14
Figura 2.4. Ciclo del arsénico y sus principales compuestos orgánicos (Stumm y Morgan, 1996).	15
Figura 4.1. Localización geográfica del área de estudio y zona de referencia.	20
Figura 4.2. Evidencias de escurrimientos y oxidación de minerales sulfurosos en zona de deposición de jales (a) y descarga de agua ubicada entre los jales y el cementerio municipal de Villa de la Paz Matehuala (b).	21
Figura 4.3. Especies vegetales arbustivas en la zona de deposición de jales, donde destaca principalmente la presencia de <i>Viguiera dentata</i> (a). <i>Viguiera dentata</i> , en suelo de deposición de jales, en su etapa de floración (b).	21
Figura 4.4. <i>Viguiera dentata</i> en etapa de floración en la zona de referencia (SR).	22
Figura 4.5. Protocolo de extracción secuencial selectiva (ESS1).	26
Figura 4.6. Protocolo ESS2 modificado para determinación de la fracción intercambiable aniómicamente de arsénico.	29
Figura 5.1. Difractogramas de Rayos-X. (a) Suelo de referencia (SR) y (b) Suelo de deposición de jales (SC).	34
Figura 5.2. Viabilidad de embriones de semillas de <i>Viguiera dentata</i> , a) embrión, b) embrión teñido indicando su viabilidad y c) semilla germinada.	40
Figura 5.3. Dinámica de germinación de semillas de <i>Viguiera dentata</i> , recolectadas en la zona de deposición de jales.	41
Figura 5.4. Distribución de la concentración de sulfatos (molSO ₄ ²⁻ .Kg ⁻¹ _{suelo}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	43

Figura 5.5. Distribución de la concentración de sulfatos ($\text{molSO}_4^{2-}\text{kg}^{-1}_{\text{suelo}}$) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	44
Figura 5.6. Distribución de la concentración móvil de Pb (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	46
Figura 5.7. Distribución de la concentración móvil de Pb (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	48
Figura 5.8. Distribución de la concentración móvil de As (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	50
Figura 5.9. Distribución de la concentración móvil de As (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1.	51
Figura 5.10. Diagrama de Eh-pH para el sistema As-S- H_2O , para una concentración de 1 mol. $T=25^\circ\text{C}$	52
Figura 5.11. Distribución de la concentración móvil de Cd (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1.	55
Figura 5.12. Distribución de la concentración móvil de Cd (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	55
Figura 5.13. Distribución de la concentración móvil de Zn (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	57
Figura 5.14. Distribución de la concentración móvil de Zn (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	59
Figura 5.15. Distribución de la concentración móvil de Cu (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	60
Figura 5.16. Distribución de la concentración móvil de Cu (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	62
Figura 5.17. Distribución de la concentración móvil de Ca (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	63
Figura 5.18. Distribución de la concentración móvil de Ca (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1	64

Figura 5.19. Distribución de la concentración de EPT y elementos mayores en SC, movilizados por ácidos orgánicos, como una función de la distribución granulométrica (B, C y D)..	68
Figura 5.20. Mapa conceptual de la ESS1, donde se analiza la fracción porcentual disponible en SC, así como la biodisponible para <i>Viguiera dentata</i> .	70
Figura 5.21. Correlación de EPT y Fe en las fases reactivas del suelo, SCB (a), SCC (b) y SCD (c).	72
Figura 5.22. Distribución de la concentración de Pb (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D).	74
Figura 5.23. Distribución de la disponibilidad de Pb (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	75
Figura 5.24. Distribución de la concentración de As (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	77
Figura 5.25. Distribución de la concentración de As (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	78
Figura 5.26. Distribución de la concentración de Cd (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	79
Figura 5.27. Distribución de la concentración de Cd (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	81
Figura 5.28. Distribución de la concentración de Zn (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	82
Figura 5.29. Distribución de la concentración de Zn (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	83
Figura 5.30. Distribución de la concentración de Cu (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	85
Figura 5.31. Distribución de la concentración de Cu (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	86
Figura 5.32. Distribución de la concentración de Ca (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2.	87

Figura 5.33. Distribución de la concentración de Ca (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2	89
Figura 5.34. Mapa conceptual de la ESS2, donde se analiza la fracción porcentual estabilizada, así como la disponible en SC para <i>Viguiera dentata</i> . (mmol.kg^{-1})	90

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 3.1. Concentraciones totales de EPT en SR y SC (en $\mu\text{g.g}^{-1}$).....	17
Tabla 4.1. Solución sintética de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (LWMOA).	29
Tabla 4.2. Límites de detección en mg.L^{-1} de espectrómetros de absorción atómica (EAA).	30
Tabla 5.1. Valores medios de pH de SR y SC en las tres fracciones granulométricas de estudio (B, C y D).	33
Tabla 5.2. Distribución granulométrica porcentual en SR y SC.	35
Tabla 5.3. Promedio del porcentaje de recuperación de los estándares de referencia	36
Tabla 5.4. Promedio de la concentración total (mmol.kg^{-1}) de elementos mayores en SR y SC.....	37
Tabla 5.5. Valores de P, para la prueba t-student analizada para elementos mayores.....	38
Tabla 5.6. Promedio de la concentración total (mmol.kg^{-1}) de EPT en SR y SC.	39
Tabla 5.7. Valores de P para la prueba t-student de las concentraciones totales de EPT en SR y SC.	40
Tabla 5.8. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de sulfato analizada en ESS1	44
Tabla 5.9. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de plomo analizada en ESS1	45
Tabla 5.10. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de arsénico analizada en ESS1.....	49
Tabla 5.11. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de cadmio analizada en ESS1	54
Tabla 5.12. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de zinc analizada en ESS1	58

Tabla 5.13. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de cobre analizada en ESS1	61
Tabla 5.14. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de calcio analizada en ESS1	63
Tabla 5.15. Promedio de la concentración total (mmol.kg^{-1}) en SR, movilizado por la solución modelo de ácidos orgánicos.	66
Tabla 5.16. Valores de P, de la prueba t-student en SR.	66
Tabla 5.17. Valores de P, de la prueba t-student en SC.	69
Tabla 5.18. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de plomo analizada en ESS2	73
Tabla 5.19. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de arsénico analizada en ESS2.....	77
Tabla 5.20. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de cadmio analizada en ESS2	80
Tabla 5.21. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de zinc analizada en ESS2	83
Tabla 5.22. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de cobre analizada en ESS2	85
Tabla 5.23. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de calcio analizada en ESS2	88

ABREVIATURAS

ASTM: Sociedad Americana de Prueba y Materiales Estándar por sus siglas en inglés

CA: Fracción asociada a fases de carbonatos

DAR: Drenaje ácido de roca

DRX: Difracción de rayos X

EAA: Espectroscopía de absorción atómica

EPT: Elementos potencialmente tóxicos

ESS: Extracción secuencial selectiva

ESS1: Extracción secuencial selectiva siguiendo el protocolo propuesto por Tessier (1979) y modificado por Xiangdong (2001).

ESS2: Extracción secuencial selectiva específica para determinación de arsénico intercambiable propuesto por Keon y col. (2001)

IA: Fracción intercambiable aniónicamente

IAP: Producto de actividad iónica, por sus siglas en inglés.

INT: Fracción intercambiable catiónicamente

K_{so}: Constante de solubilidad

LWMOA: Ácidos orgánicos de bajo peso molecular

MOS: Fracción asociada a materia orgánica y sulfuros

NIST: Instituto Nacional de Estándares y Pruebas de los Estados Unidos por sus siglas en inglés.

OFM: Fracción asociada a oxihidróxidos de hierro y manganeso

RES: Fracción residual

SC: Suelo contaminado

SOL: Fracción soluble en agua desionizada.

SR: Suelo de referencia

SRM: Material estándar de referencia

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades mineras que prevalecen en México, se extienden desde el centro al norte del país y propician la contaminación de suelos y mantos acuíferos por la liberación de elementos potencialmente tóxicos (EPT), presentes en los residuos mineros, tales como Pb, Cd y As. Los residuos mineros se encuentran asociados entre otros a carbonatos y silicatos; y están constituidos principalmente por algunos sulfuros metálicos como calcopirita (FeCuS_2), arsenopirita (FeAsS), pirrotita (Fe_{1-x}S), pirita (FeS), galena (PbS), y esfalerita (ZnS). Se ha nombrado EPT a los elementos con potencial tóxico en un ecosistema e incluyen una gran diversidad de iones metálicos, metaloides y aniones. Se ha observado que la dispersión en suelos de algunos contaminantes se inicia generalmente en el proceso de minado, en donde silicatos, carbonatos, óxidos y/o sulfuros metálicos son depositados en el ambiente sin ninguna medida de control, quedando expuestos a procesos de intemperismo. Estos procesos incluyen reacciones de oxido-reducción y formación de fases secundarias de complejos metálicos, que pueden ser más solubles que las fases primarias (Castro y Kramar, 1997; Ramos Arroyo y col., 2004).

El transporte de EPT, en el suelo, es favorecido por cambios atmosféricos, difusión de oxígeno, porcentaje de humedad, contenido volumétrico de agua, así como del tipo y contenido de materia orgánica presente en el suelo (Stevenson, 1982). Las condiciones de intemperismo, así como la actividad biológica pueden modificar las condiciones locales de potencial de óxido-reducción (Eh) y pH, provocando la alteración de las fases minerales primarias y liberación de EPT. Los EPT liberados pueden ser incorporados a las plantas a través del suelo rizosférico previo a su disolución/absorción o ser retenidos en las superficie de las raíces vegetales, y eventualmente pueden ser transportados a tallos, hojas y flores (Lasat, 2002).

Los compuestos inorgánicos una vez vertidos al medio ambiente, se distribuyen entre los diferentes compartimentos del suelo en función de sus coeficientes de partición, y pueden ser incorporados por asimilación a la biota del sitio impactado. En algunos

casos, la toxicidad de los EPT es muy alta y su impacto se refleja directamente sobre los seres vivos, alterando funciones biológicas a través de la inactivación enzimática, o bien por formación de enlaces entre el metal y diferentes grupos funcionales carboxílicos, aminados y sulfidrilos (Díaz-Barriga, 1999; Ruby, 1996). Sin embargo, para que los metales pesados sean tóxicos a los seres vivos, primero deben encontrarse disponibles en la fase acuosa para ser adsorbidos y posteriormente atravesar la membrana biológica (absorción). El concepto de biodisponibilidad se encuentra directamente relacionado con las condiciones fisicoquímicas del ambiente, las cuales determinan su especiación y concentración soluble como metal libre o como complejo, así como también de las características de las superficies biológicas que controlan el paso al interior de las células. Es decir, la concentración presente en el suelo puede ser accesible a diversas superficies biológicas y determinar el grado de contaminación en el ambiente por las relaciones de equilibrio entre la fase acuosa y la superficie biológica expuesta.

Las interacciones entre microorganismos y metales son fundamentales en los ciclos biogeoquímicos y dependen principalmente de los estados de oxidación en que se presenten. Un microorganismo puede interactuar con los iones metálicos de formas antagónicas. Por un lado, puede favorecer su movilización mediante procesos de lixiviación microbiana, desde un estado inicial insoluble; como sulfuros y óxidos metálicos; a un estado final soluble. Por otro lado, la actividad microbiana puede inmovilizar los iones metálicos por interacción e inmovilización del metal en la superficie biológica expuesta o asimilación en su estructura biológica o por inducción de reacciones de precipitación extracelular. Es decir, el paso de un estado soluble inicial a uno insoluble final en fase sólida (mineral o biológica).

La rizósfera es la parte del suelo inmediata a las raíces en donde se llevan a cabo diversas interacciones físicas, químicas y microbiológicas, que modifican la estructura del suelo y la distribución biótica del mismo de manera puntual. Una de las características de la rizósfera es la presencia de organismos, como bacterias, hongos y

microfauna, favorecidos por la acción de los exudados de plantas ricos en polisacáridos (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). La presencia de bacterias aerobias en la rizósfera, propicia condiciones óptimas para mantener metales en solución. Algunos microorganismos movilizan metales mediante la liberación de ácidos carboxílicos, mismos que pueden formar complejos metálicos solubles (Barea, 2002). Las relaciones simbióticas entre hongos y raíces de plantas, se reflejan en la absorción de agua y nutrientes a la planta, así como en exudados que proporcionan condiciones óptimas para la absorción de metales y translocación de los mismos en la planta huésped (García, 2001 y Visoottiviseth y col., 2002). Por lo tanto, la tolerancia de algunas plantas vegetales en sitios impactados por la actividad minera esta relacionadas estrechamente con la fracción bioaccesible en el suelo rizosférico así como de las propiedades bioquímicas que pueda expresar por su exposición a EPT.

Bajo condiciones naturales existen fracciones de metales que pueden ser móviles en función de la matriz en la que se encuentran de las asociaciones que presentan con los componentes del suelo así como de las propiedades fisicoquímicas del mismo. Lo anterior da origen a una escala relativa de movilidad que va desde las fracciones solubles en agua, hasta aquellas presentes en la estructura cristalina de arcillas (Kabala, 2001). En este trabajo de tesis, se pretende asociar la tolerancia de *Viguiera dentata* a la distribución de los EPT en los diferentes compartimentos, a fin de explicar su abundancia en sitios perturbados por la actividad minera y la acumulación de EPT en su biomasa aérea. Lo anterior será analizado aplicando dos protocolos de extracción secuencial sucesiva que permitirán diferenciar los EPT que pueden ser intercambiables iónicamente, o disponibles por disolución ácida (fracción asociada a carbonatos), la fracción asociada a óxidos de hierro y manganeso y aquella fracción asociada a materia orgánica y sulfuros, así como la fracción residual o no disponible.

La extracción secuencial selectiva (ESS) consiste en un procedimiento sistemático por lotes bajo condiciones controladas en el que se emplean reactivos (extractantes) con determinada selectividad y fuerza que proveen información respecto a la distribución

preferencial de los EPT en los componentes del suelo (Narwal, 1999). La ESS proporciona resultados relacionados a la solubilidad, asociación química y movilidad de los EPT, proporcionando además una relación de la fracción bioaccesible dentro de la región rizosférica de la especie vegetal en cuestión (Xiangdong, 2001). Sin embargo, su evolución puede llevar a la redistribución de EPT o a la alteración o pasivación del suelo analizado.

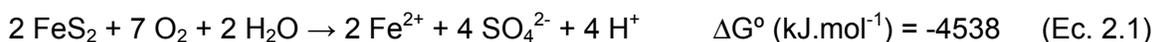
2. ANTECEDENTES

2.1. Factores que afectan la movilidad de EPT en suelos.

Las actividades mineras han dejado residuos que con el tiempo han sido modificados por procesos de alteración químicos, físicos y biológicos, asociados a las condiciones climáticas del lugar de deposición. Estos procesos de alteración son llevados a cabo por reacciones de disolución, oxido-reducción, adsorción-desorción y precipitación (Fagundo, 2002 y Jambor, 2003), las cuales pueden involucrar todos o algunos de los siguientes procesos:

- a) oxidación de sulfuros;
- b) disolución de óxidos y oxihidróxidos de Fe y Mn en condiciones ácidas y reductoras,
- c) desorción en condiciones oxidantes en medios alcalinos,
- e) desorción por reducción de superficie específica en la fase sólida y
- f) desorción por reducción en la carga de superficie de la fase sólida

En residuos mineros con elevadas concentraciones de sulfuros metálicos (MeS) es posible relacionar la geoquímica de los procesos de oxidación y acidificación del medio por formación de drenaje ácido de roca (DAR). El cual se produce por la oxidación e hidrólisis de los sulfuros metálicos. Por ejemplo, en el caso de la pirita (FeS_2) su alteración conlleva las siguientes etapas de reacción:



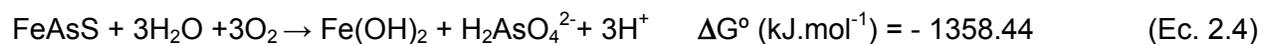
A su vez, los iones ferrosos (Fe^{2+}) se oxidan a ión férrico:



Estos últimos se hidrolizan para formar hidróxidos de Fe amorfo que precipita incrementando la superficie de adsorción de iones en solución.



En el caso particular del arsénico, la principal fuente de contaminación de As es la oxidación total de arsenopirita (ec. 2.4).



En las reacciones 2.1, 2.3 y 2.4 se observa la disminución del pH y liberación de metales pesados y oxianiones (ec. 2.5).

En horizontes profundos, la disminución de oxígeno origina la reducción química de óxidos asociados a la fase sólida formada inicialmente, favoreciendo la solubilidad de cationes y aniones adsorbidos sobre la fase oxidada. Ramos-Arroyo y col., (2004) registraron que la disolución de metales pesados de fases secundarias de minerales se lleva a cabo por efecto de las condiciones fisicoquímicas del medio que las contiene, y a los diferentes compartimentos del suelo que las contienen. Por lo tanto, se puede concluir que los EPT se encuentran asociados a diversas fracciones de suelo que pueden llegar a ser móviles en función de la matriz del mismo. Lo cual permite definir una escala de movilidad relativa que va desde las formas solubles en agua, hasta aquellos metales incorporados en las estructuras cristalinas de arcilla (Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

A continuación se describen algunas de las características fisicoquímicas que influyen en la retención o movilidad de los EPT y que permitirán establecer la referencia de disponibilidad de los mismos bajo diferentes condiciones de alteración.

2.2. Precipitación/disolución de fase sólida

Las reacciones de precipitación-disolución propician la formación, crecimiento y destrucción de una fase mineral. Estas pueden sufrir reacciones de alteración por disolución ácida, o bien crecimiento de fases minerales secundarias, en función de sus constantes de productos de solubilidad. En general, las reacciones de precipitación-disolución están controladas por el pH, temperatura y Eh, concentración de especies acuosas, actividad iónica y contenido volumétrico de agua en el sustrato. La solubilidad de un mineral define la concentración máxima en la solución del suelo. Cuanto mayor sea la solubilidad, mayor va a ser la posibilidad de ser absorbido por las especies vegetales.

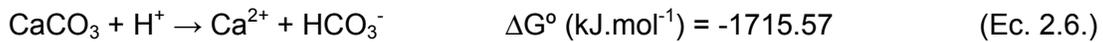
2.3. Coprecipitación

La coprecipitación es un proceso natural en el cual, constituyentes menores se incorporan a la estructura mineral que se forma (e.g. el arsénico que coprecipita con pirita). La coprecipitación y la adsorción tienen lugar al mismo tiempo (Stumm y Morgan, 1996; Dorronsoro y col. 2002). El proceso inverso a la coprecipitación es la codisolución, que en el caso de arsénico dará lugar a su incorporación a la fase acuosa, quedando condicionada su movilidad a la estabilidad del mineral con el que ha coprecipitado. Por lo tanto, los procesos de disolución/codisolución de mayor relevancia en la movilización de arsénico son la disolución reductiva de óxidos y la disolución hidróxidos, carbonatos y sulfuros (Pitcher, 2001).

2.4. Carbonatos

Los carbonatos y bicarbonatos de sodio presentan una solubilidad elevada. La presencia de carbonatos permite neutralizar la acidez en suelos impactados por DAR (Ecuación 2.7), sin embargo la mayor proporción de carbonatos en suelos se

encuentran en forma de calcita, contribuyendo a esta neutralidad en función de la estabilidad con respecto al pH local.



Su presencia en suelos en cantidades relativamente elevadas conlleva a condiciones de alcalinidad (pH>9), favoreciendo la presencia de grupos hidroxilos en solución, que inducen hidroxicomplejos metálicos (solubles o precipitados). El Ca, Cd, Zn, Cu y Pb, entre otros, pueden precipitar en el suelo como especies carbonatadas o hidroxiladas. El proceso de neutralización se lleva a cabo mediante la reacción 2.7, donde se consumen H⁺ en solución ácida.

2.5. Oxihidróxidos de Fe y Mn.

Los oxihidróxidos de hierro y manganeso formados principalmente en las reacciones de alteración de las fases primarias de sulfuros de hierro (Ec. 2.1 y 2.3), son conocidos como fases secundarias. Estas fases secundarias juegan un papel relevante en la inmovilización de arsénico y especies solubles cargadas negativamente (ej. ser algunos hidroxicomplejos metálicos y oxianiones), además debido a procesos de coprecipitación es posible encontrar asociados a estas fases secundarias algunos iones metálicos, favoreciendo de esta manera la retención de metales pesados y arsénico dentro de su estructura. Sin embargo, en función del pH local y de la fuerza iónica del medio, los oxihidróxidos de hierro llegan a expresar cargas superficiales, tanto negativa como positivamente (Figura 2.1). Esta condición de carga determina la fracción de aniones o cationes que puede asociarse a estas fases formando diversos complejos superficiales de adsorción, susceptibles de intercambio catiónico o aniónico (ec. 2.7).



Donde: $\equiv \text{XHA}^-$ es el complejo de superficie del anión trivalente (A^{3-}).

Para oxihidróxidos de hierro se observa que a un pH inferior de 8 se presenta una expresión de carga superficial de carácter catiónico, el cual favorece los procesos de intercambio aniónico (Figura 2.1). Se observa también que el punto de carga cero, independientemente de la fuerza iónica, se encuentra a un pH ~8. De esta forma, se concluye que: 1) algunos iones adsorbidos en estas fases podrían ser susceptibles de sufrir reacciones de intercambio iónico, y 2) que condiciones reductoras del sistema conllevarían a la destrucción de estas fases secundarias y en consecuencia favorecería la disolución de los EPT asociados a ella.

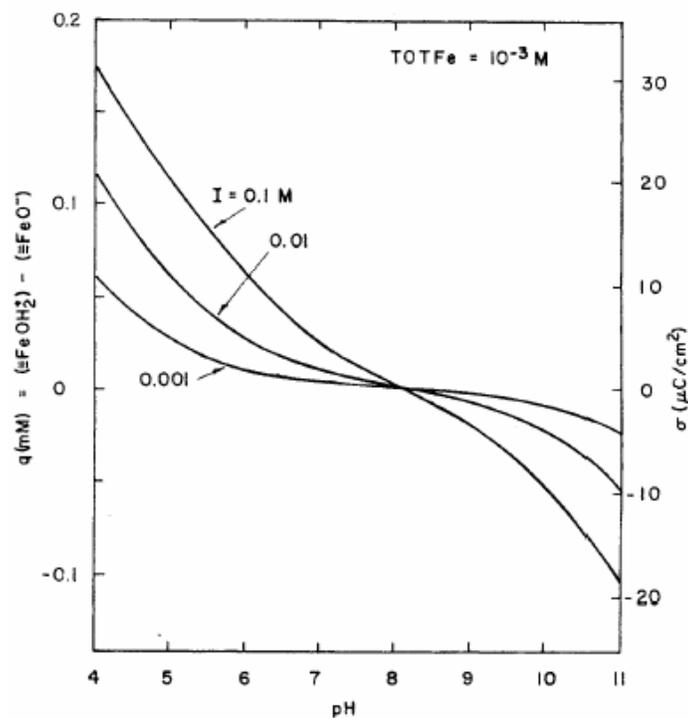


Figura 2.1. Carga superficial de oxihidróxidos de Fe en función del pH y fuerza iónica (I), expresada en mM (q) o en $\mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ (σ), para una concentración total de Fe de 10^{-3} M (Dzombak, 1990).

2.6. Materia orgánica

Por otro lado, la materia orgánica presente en los suelos puede presentar comportamientos antagónicos en función de su estructura, tamaño y composición química. Por un lado puede favorecer el transporte de cationes y aniones formando complejos orgánicos solubles, o bien puede estabilizarlos cuando se asocia a moléculas grandes adsorbidas sobre arcillas. En general, se puede clasificar la materia orgánica del suelo en soluble, soluble en función del pH e insoluble. La capacidad de complejación de iones metálicos es atribuida preferentemente a la presencia de diversos grupos funcionales como pueden ser grupos carboxílicos; en cadenas alifáticas o aromáticas; o grupos aminados, provenientes de azúcares aminados o proteínas (Stumm y Morgan, 1996). Los ligandos de complejación pueden encontrarse asociados a ácidos orgánicos de bajo peso molecular, aminoácidos, proteínas, ácidos húmicos y fúlvicos. Los ácidos húmicos son materia orgánica condensada de elevado peso molecular y que precipitación a pH ácido (Piton, 1995). Los ácidos fúlvicos son compuestos orgánicos solubles, tanto en soluciones ácidas como alcalinas. En la Figura 2.2, se presenta una estructura modelo de ácidos húmicos propuesta por Dragunov (Stevenson, 1982), donde se representan grupos aromáticos, formas cíclicas de nitrógeno, cadenas nitrogenadas, así como carbohidratos. Otras estructuras modelo pueden ser consultadas en la misma referencia.

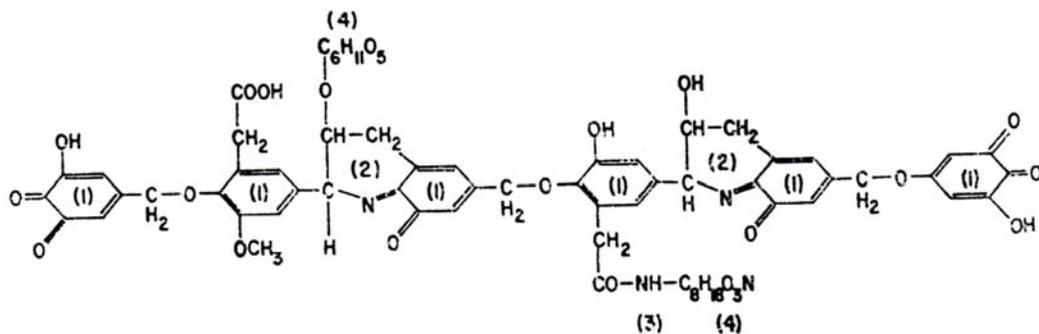


Figura 2.2. Formula de Dragunov representando una estructura hipotética de un ácido húmicos con diferentes grupos funcionales: (1) anillos aromáticos di- y tri-hidroxi-bencénicos, (2) nitrógeno en forma cíclica, (3) nitrógeno en cadena periférica y (4) residuos de carbohidratos (Stevenson, 1982).

La capacidad de estabilización de metales en solución, por formación de organo-complejos solubles, es mayor en los ácidos fúlvicos que en los húmicos (Lovley, 1998). Con respecto a lo anterior, en la fracción orgánica y mineral del suelo, se pueden llegar a formar sustancias mixtas conocidas como complejos organo-minerales, llamadas así porque su solubilidad depende de la relación anión/catión. Los cationes más frecuentes que sirven de enlace entre los integrantes aniónicos del complejo orgánico, son el hierro en los suelos ácidos, y el calcio en los neutros o ligeramente alcalinos (Stevenson, 1982).

2.7. Arcillas

Las arcillas en el suelo juegan un papel importante para la retención principalmente de cationes. Éstas constituyen una fracción del suelo dentro de la que se puede encontrar metales ocluidos en la red cristalina de silicatos y que no son fácilmente bioaccesibles debido al tamaño de los poros que presentan, los cuales pueden ser incluso menores a 0.5 μm . Las características generales de las arcillas son variables, poseen estructura laminar y se encuentran orientadas al azar, son plásticas e higroscópicas. La superficie específica que presentan es muy grande y la capacidad de intercambio catiónico varía según el tipo de arcilla.

Debido a la carga superficial que expresan, se considera que tienden a adsorber metales pesados, los cuales con el tiempo difunden a la red cristalina. La carga superficial generalmente esta atribuida a las sustituciones isomórficas que dan lugar a la aparición de carga en las láminas y a la presencia de cationes débilmente ligados en el espacio interlaminar. Por otra parte, la existencia de carga en las láminas se compensa, con la entrada de cationes que pueden ser intercambiados fácilmente mediante el contacto de la arcilla con una solución saturada en otros cationes (capacidad de intercambio catiónico).

El intercambio catiónico es una propiedad fundamental de las arcillas, ya que son capaces de cambiar, fácilmente los iones fijados en la superficie exterior de sus

cristales, de los espacios interlaminares, o de otros espacios interiores de las estructuras, por iones presentes a las soluciones acuosas que las circundan (Theng, 1980).

2.8. Movilidad de EPT

La movilidad de EPT se puede definir como la migración o inestabilidad que presentan estos elementos debido a la alteración de fases estables del suelo o al equilibrio entre la fase sólida y la solución de suelo. Es fundamental conocer la especiación química de los EPT, así como la fracción mineralógica a la que se encuentren asociados, ya que en base a estas depende su disponibilidad y toxicidad para especies vegetales. Los metales en forma de precipitados que pueden llegar a ser disponibles por disolución ácida de la fase en la que se encuentran asociados. Cada uno de los compartimentos del suelo y los procesos descritos anteriormente influyen en la movilidad de EPT del suelo hacia la fase fluida.

Es posible analizar la movilidad de EPT a partir de un protocolo de extracción secuencial selectiva (ESS). Éste consiste en lixiviar cationes y aniones mediante un proceso secuencial, en lotes bajo condiciones controladas. El principio de la ESS radica en la selectividad del agente extractante sobre la afinidad de los metales por cada uno de los componentes del suelo involucrados (Kabata-Pendias, 2001). La ESS proporciona resultados basados en la solubilidad, la especiación en solución y los procesos de alteración involucrados (oxidorreducción), proporcionando una escala relativa de movilidad de los EPT.

La escala de movilidad de EPT considera las diferentes fases de suelo involucradas, las cuales pueden ser definidas en 6 tipos de fracciones: 1) la soluble en agua, 2) intercambiable, 3) asociada a carbonatos, 4) asociada a oxihidróxidos de hierro y manganeso, 5) asociada a materia orgánica y sulfuros, y 6) la fracción residual.

Con respecto a la fracción intercambiable, ésta determina la movilidad del EPT en función de la fuerza iónica de la solución acuosa (Karczewska, 1998; Kabata-Pendias, 2001). Es decir, aquella fracción de iones metálicos que interactúan con las superficies de partículas del suelo por atracción electrostática, y en donde los cambios en la composición iónica del agua afectan el equilibrio de sorción-desorción (Tessier, 1979 y Morera, 2001). Cuando un catión en solución desplaza a otro adsorbido, se define la fracción intercambiable del suelo, donde se ha observado que la afinidad del catión hacia el sustrato sólido se incrementa con el aumento de valencia y el decremento de radio iónico del catión hidratado.

Con respecto a la fracción asociada a carbonatos, ésta será la fracción de EPT que pasa a la solución a partir de un proceso de disolución ácida de carbonatos (Cabral, 1998). Los EPT unidos a óxidos de Fe y Mn son movilizados en condiciones reductoras cuando la matriz de óxidos amorfos y cristalinos es destruida con un agente reductor que no interfiere en la estabilidad de silicatos o enlaces con materia orgánica (Tessier, 1979; Cabral, 1998 y Hlavay 2004). La fracción de EPT unidos a materia orgánica y sulfuros corresponderá a la fracción de EPT que se encuentra enlazada a la materia orgánica y que este presente en forma de algún sulfuro mineral (Cabral, 1998). Lo anterior se lleva a cabo mediante la oxidación de la materia orgánica y sulfuros mediante un agente oxidante fuerte, que destruye la matriz de retención y solubiliza los compuestos orgánicos (Xiangdong, 2001). Finalmente, la fracción residual correspondería principalmente a silicatos y sulfuros primarios que hayan resistido las reacciones de oxidación por encontrarse en concentraciones elevadas, y que pudiesen contener dentro de su estructura cristalina algunos EPT (Tessier, 1979).

En general, la movilidad de los EPT en la rizósfera de especies vegetales tolerantes a ambientes mineros es proporcional a las fracciones intercambiables, asociada a carbonatos e inclusive aquellas asociadas a óxidos de hierro y manganeso. Por lo tanto, la descripción por ESS permite evaluar la disponibilidad de EPT en especies vegetales e inferir las concentraciones que promueven su bioacumulación, permitiendo además

determinar el orden de magnitud de la concentración a la cual una especie tolerante se encuentra expuesta.

Es decir, la escala de movilidad relativa permitirá definir la concentración de exposición de EPT a partir de las fracciones disponibles con respecto a la concentración total, la cual podrá posteriormente distinguir entre los mecanismos de tolerancia intrínsecos de las especies vegetales con respecto a aquellos equilibrios químicos de EPT, entre los diferentes compartimentos relacionados a las fracciones bioaccesibles.

2.9. Movilización y retención de arsénico.

En el caso particular de la movilidad del arsénico, se puede mencionar que este elemento es estable en solución acuosa dentro de un intervalo de pH de 2.5 a 14, mientras no existan superficies sólidas que induzcan su adsorción. Los principales procesos que controlan la dispersión hídrica del arsénico son reacciones de adsorción-desorción, coprecipitación y precipitación-disolución de fases minerales sólidas. Por ejemplo, la unión de arsénico a superficies de óxidos de hierro es una reacción de adsorción que determina la concentración en solución en función de la capacidad máxima de intercambio aniónico de estas fases secundarias. De esta forma se puede observar que la adsorción del arsénico será función de su estado de oxidación, del pH de la solución, así como de la carga asociada a la fase secundaria.

En la Figura 2.3 se presenta el diagrama Eh-pH para especies químicas acuosas de arsénico (sistema As-O₂-H₂O a 25°C). Donde se observa que el arsénico puede estar presente en la naturaleza en diversos estados de oxidación predominando especies de arseniato en condiciones oxidantes y arsenito en condiciones reducidas.

De acuerdo a este diagrama, en condiciones reducidas se destaca que las especies predominantes solubles del arsénico son H₃AsO₃; H₂AsO₃⁻; HAsO₃²⁻ y AsO₃³⁻. En

condiciones oxidantes, el arsénico se encuentra en forma de arseniatos como H_3AsO_4 ; H_2AsO_4^- ; HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-} (Smedley, 2002 y Williams, 2001). Por lo tanto la adsorción de arsénico será función de la carga que exprese el adsorbente con respecto al pH. Por ejemplo, de acuerdo a la carga observada para el oxihidróxido de hierro (Figura 2.1), es posible atribuir que la mayor parte de arsénico adsorbido sobre oxihidróxidos de hierro, son arseniatos, ya que estos expresan un carácter aniónico que interactúa con la superficie positiva de los OFM en este intervalo de pH (Lin, 2000 y McBride, 1994).

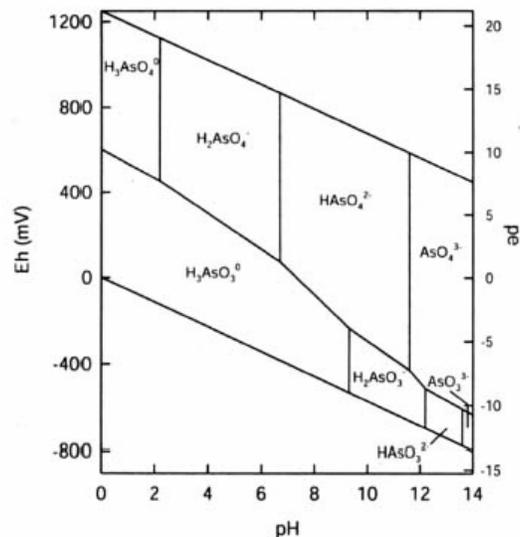


Figura 2.3. Diagrama Eh-pH de especies acuosas de arsénico en el sistema As-O₂-H₂O. 1 M de arsénico a 25° C y 1 atmósfera (Smedley, 2002).

La Figura 2.4 ilustra algunas de las principales especies de arsénico en el medio ambiente, y se observa que la etapa que limita su incorporación a moléculas orgánicas es la reducción de arsénico (V) a arsénico (III) (Stumm y Morgan, 1996). Se observa que la metilación y alquilación son las reacciones comunes en sistemas biológicos pudiéndose encontrar el arsénico en formas de ácido metilarsenoico y di-metil-arsénico, derivados de procesos anaeróbicos (Oremland, 2000).

Por otro lado, los procesos de fundición de concentrados minerales que contienen arsénico pueden dar lugar a dispersión eólica de arsénico, a suelos circunvecinos, en forma de As_2O_3 (Smedley, 2002; Oremland, 2000; Williams, 2001 y Sánchez, 1991). En esta fase oxidada se ha reportado que el arsénico presenta la mayor bioaccesibilidad con respecto a sulfuros de minerales puros y formas mineralógicas como la mimetita o escorodita (Razo, 2006).

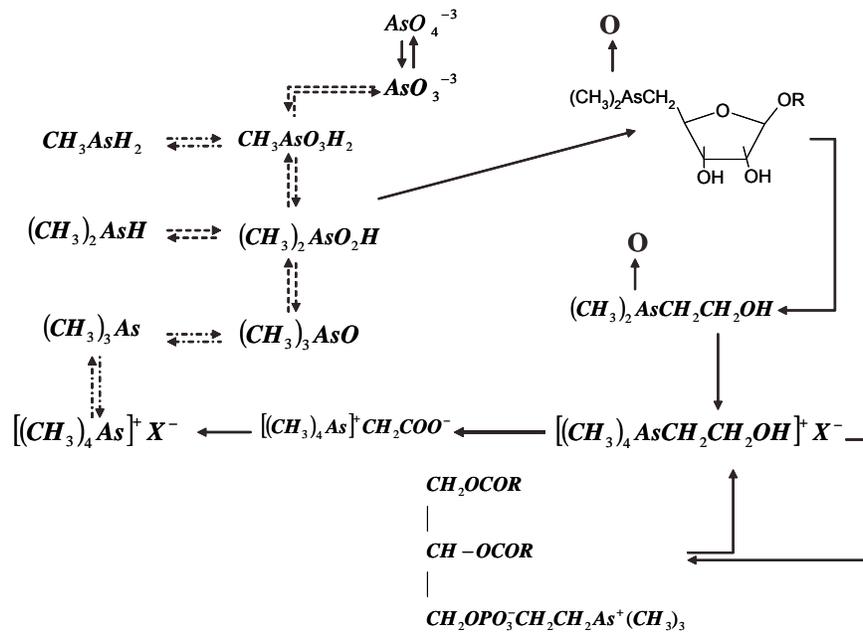


Figura 2.4. Ciclo del arsénico y sus principales compuestos orgánicos (Stumm y Morgan, 1996).

La toxicidad del arsénico es comúnmente observada en plantas que se desarrollan en desechos mineros, suelos tratados con pesticidas y en suelos donde el arsénico fue adicionado por sedimentos de aguas residuales (Smedley, 2002 y Megaw 1999). Los indicios de toxicidad de arsénico son descritos por debilidad de hojas, coloración violeta, decoloración de la raíz y deshidratación celular (Kabata-Pendias y Pendias, 2001). El mejor indicador sobre la toxicidad de un EPT es la limitación del crecimiento de algunas especies vegetales. Así pues, el arsénico es conocido como inhibidor metabólico, por lo tanto la reducción de vegetación puede ser relacionada al incremento de la fracción bioaccesible y biodisponible (Hartmann y Kester, 1980; Kabata-Pendias y Pendias, 2001).

De manera análoga, se ha observado que la bioaccesibilidad de los EPT esta relacionada estrechamente con la fase mineral portadora, y la fracción bioaccesible puede incorporarse en la biomasa de diversos microorganismos o especies vegetales del sitio impactado (Duker y col., 2004). En conclusión, después de lo anteriormente descrito, se puede concluir que los factores que intervienen en la movilidad de EPT en suelos son: 1) la variación de pH; 2) estructura y fases predominantes del suelo; 3) solubilidad de especies químicas; 4) condiciones de óxido-reducción; 5) contenido de materia orgánica; 6) actividad microbiana y 7) contenido volumétrico de agua. En Inglaterra y Alemania los valores de referencia aceptados de EPT en suelo, se fundamentan con las fracciones móviles y bioaccesibles respecto a la concentración total de EPT (Gupta, 1996).

Algunas propuestas de restauración de suelos, como la fitorrestauración, tienen como base la fracción móvil y bioaccesible de EPT. La remoción de EPT mediante el uso de plantas acumuladoras fue propuesta originalmente por Chaney y Baker (1983). Aunque diversos autores han estudiado la acumulación de diversos iones metálicos en la biomasa de plantas que crecen en sitios mineros, por ejemplo, Leon y Kochian encontraron (1991) encontraron que *Thlaspi caurelencens* acumulaba cantidades hasta 1000 veces superiores a los requerimientos nutricionales de zinc, hierro y manganeso (Kochian, 1991). Blaylock y Salt (1997) reportaron que el plomo se acumulaba en *Brassica juncea*, y que la aplicación de agentes quelantes al suelo favorecía esta acumulación. Además, se tiene documentado que *Pityrogramma calomelanos* (Fam. Hemionitidecea) y *Pteris vittata* (Fam. Floridacea) acumularon hasta 8350 mg As.g⁻¹ en su biomasa aérea (Visoottiviseth y col., 2002), reconociendo a estas dos especies vegetales como hiperacumuladoras de arsénico.

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3.1. Justificación

En un estudio realizado en el distrito minero de Santa María de la Paz-Matehuala, S.L.P. en 1999, se evaluó la exposición infantil a As y Pb reportándose que un 28% de la población analizada presentaba concentraciones de arsénico en orina superior a $100 \mu\text{gAs.g}^{-1}$ creatinina, y que el 31% de la población presentaba concentraciones de plomo en sangre superior a $10 \mu\text{g Pb.dL}^{-1}$ sangre (Diaz-Barriga, F 1999). En el mismo sitio, en el 2002, se encontró un perfil de concentraciones totales de As, Cu, Pb y Cd en suelo, relacionado con la dispersión hídrica y eólica de residuos mineros. Los autores observaron la movilización química de arsénico, así como la presencia de fases secundarias de arsénico como producto de alteración de arsenopirita (Razo, 2004).

Posteriormente en el mismo distrito minero, en el 2003, se cuantificaron metales pesados y arsénico en los suelos rizosféricos de una zona impactada por la deposición de jales (SC) y otra donde las concentraciones de EPT fueron bajas (SR) (Briones, 2003). La Tabla 3.1 presenta las concentraciones totales de plomo, cadmio, arsénico, zinc y cobre en ambas zonas, así como su ubicación geográfica (en UTM). En las zonas mencionadas, se identificaron especies vegetales capaces de acumular EPT en su biomasa dentro del gradiente de concentración total de arsénico.

Tabla 3.1. Concentraciones totales de EPT en SR y SC (en $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Zona (UTM)	Metal				
	Zn	Cd	Pb	Cu	As
SR (2623139, 14Q0339407)	61.25	ND	ND	0.00	14.56
SC (2618986; 14Q0326381)	8160.00	87.00	2097.00	522.60	2642.70

ND: No detectable. SR: Suelo de referencia. SC: Zona impactada por la deposición de jales.

En estos sitios se identificó la presencia de diversas especies vegetales, que podrían acumular EPT en hoja, tallo y raíz, mediante la cuantificación de concentraciones totales de plomo, cadmio y arsénico. En la zona de deposición de jales se identificó especie vegetal, *Viguiera dentata* (Fam. Asteraceae) como posible acumuladora de metales pesados y arsénico. Los resultados indicaron que de la concentración total de arsénico cuantificada en la biomasa de esta planta, el 82, 12 y 6% se encontraba en hojas, tallo y raíz respectivamente. Se observó además que la distribución de plomo en la planta fue del 21, 0 y 79% en hojas, tallo y raíz respectivamente. Para el caso de cadmio el 50, 16 y 34% se encontró en hoja, tallo y raíz respectivamente.

Por lo anterior, se hizo necesario analizar la movilización fisicoquímica y biológica de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en la rizósfera de *Viguiera dentata*, afín de comprender las razones que podrían influir en la translocación de estos elementos hacia la biomasa de esta especie vegetal, y discernir entre los factores que confieren tolerancia extrínseca a la misma.

Para lograr discernir sobre estos mecanismos de tolerancia se propone desarrollar en esta tesis dos procedimientos de extracción secuencial sucesiva (ESS). La primera extracción secuencial sucesiva (ESS1) pretende analizar la movilización de metales pesados mediante la alteración de las fases reactivas del suelo. La segunda extracción secuencial sucesiva propuesta (ESS2) pretende discernir entre la fracción de arsénico que puede ser disponible por procesos de intercambio aniónico. Además, a fin de considerar el impacto de la actividad biológica en la rizósfera de esta especie vegetal, se propone la extracción de EPT con una solución sintética de ácidos orgánicos, que proveerá la información relativa a la fracción biaccesible para *Viguiera dentata*.

3.2. Objetivo general

Analizar la movilización fisicoquímica y biológica de elementos potencialmente tóxicos (EPT) en la rizósfera de *Viguiera dentata*, una especie vegetal tolerante a sitios impactados por la actividad minera.

3.3. Objetivos específicos

1. Identificar los mecanismos de movilización e inmovilización de EPT presentes en suelo rizosférico de *Viguiera dentata* a partir de dos protocolos de ESS.
2. Simular la bioaccesibilidad de EPT en suelo rizosférico de *Viguiera dentata*, a partir de una solución sintética de ácidos orgánicos, utilizado como agente extractante.

4. METODOLOGÍA

4.1. Ubicación geográfica y vegetación del sitio de estudio

Los suelos de estudio se encuentran ubicados en el distrito minero de Santa María de la Paz,-Matehuala, S.L.P. localizado a 192 km de la ciudad de San Luis Potosí, en el extremo oriental de la Sierra de Catorce, en las laderas del cerro El Fraile (Castro-Larragoitia, 1997). En la Figura 4.1 se presenta una imagen satelital donde se aprecia la ubicación de los sitios de muestreo con respecto al distrito minero anteriormente mencionado.

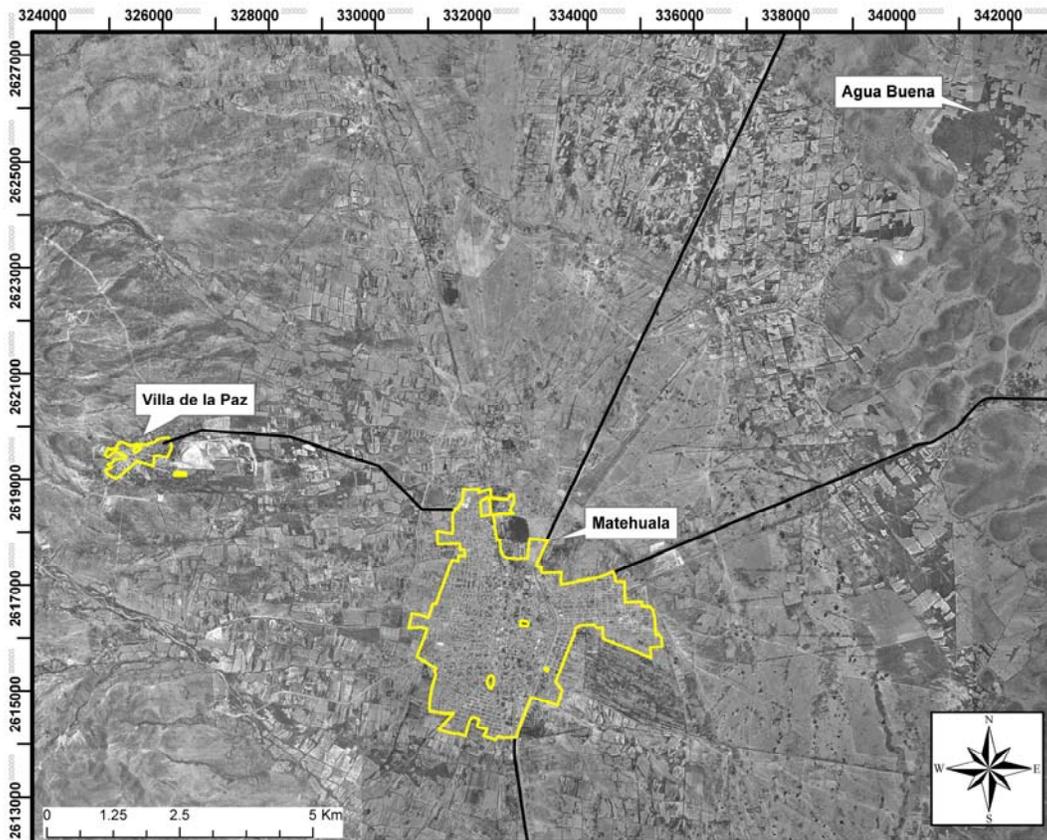
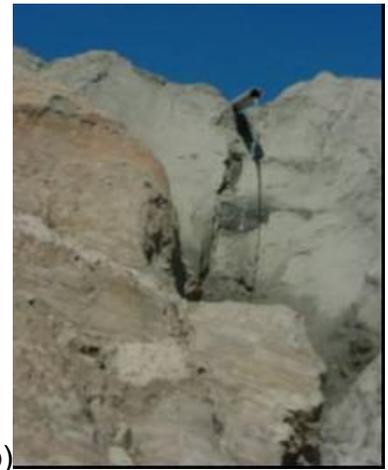


Figura 4.1. Localización geográfica del área de estudio y zona de referencia (Imagen proporcionada por Jorge A. Chiprés de la Fuente, 2007).

Debido a los diferentes grados de alteración que presentan los minerales sulfurosos en los residuos mineros, se puede observar el cambio de tonalidad de gris a rojizo, donde el primero corresponde a deposición de jales recientes, mientras que los de tonalidad de amarillo a rojizo corresponde a depósitos antiguos, cuya tonalidad depende del grado de oxidación, que torna a rojo por tiempos prolongados de intemperismo (Figura 4.2-a). Además, se observó una descarga de agua desde la presa que podría contribuir a la dispersión de metales a través de un arroyo temporal (Figura 4.2-b).



(a)



(b)

Figura 4.2. Evidencias de escurrimientos y oxidación de minerales sulfurosos en zona de deposición de jales (a) y descarga de agua ubicada entre los jales y el cementerio municipal de Villa de la Paz Matehuala (b).

En el sitio de deposición de jales se identificaron especies vegetales arbustivas (Figura 4.3-a). Dentro de las especies vegetales identificadas destaca *Viguiera dentata* (Fam. Asteraceae), la cual es predominante respecto a la vegetación total del sitio y es considerada como especie invasora en terrenos perturbados (Figura 4.3-a y b).



(a)



(b)

Figura 4.3. Especies vegetales arbustivas en la zona de deposición de jales, donde destaca principalmente la presencia de *Viguiera dentata* (a). *Viguiera dentata*, en suelo de deposición de jales, en su etapa de floración (b).

La vegetación del suelo de referencia (SR) es de tipo matorral desértico micrófilo, dentro de las que se incluyen las arbustivas y subarbustivas, encontradas también en la zona de deposición de jales. En este punto de muestreo, *Viguiera dentata* se encontró también como especie predominante y el muestreo incluyó suelo de la rizósfera y semillas de esta planta (Figura 4.4).



Figura 4.4. *Viguiera dentata* en etapa de floración en la zona de referencia (SR).

4.2. Caracterización mineralógica por análisis de difracción de rayos X

Las principales fases mineralógica de las muestras de suelo fueron determinadas por difracción de rayos-X (DRX), empleando un difractómetro Rigaku DMAX 2200 con radiación $K\alpha$ de Cu de 2 a 90° con intervalos de 0.02 segundo durante 5 min y a una velocidad de barrido de $8.5 \text{ scan.min}^{-1}$. La calibración del equipo se llevó a cabo con el estándar de referencia SRM 1976 (XRD Flat-Plate Intensity). La muestra homogénea y pulverizada fue colocada en un portamuestras de aluminio, haciendo pasar un haz de radiación a través de ella, produciendo un espectro de difracción, el cual fue comparado con patrones de difracción de estándares de fases minerales y obteniendo de esta forma las fases predominantes en las muestras.

4.3. Selección y preparación de muestras de suelo.

En base a la descripción del sitio de estudio (ver Sección 4.1), se seleccionaron dos muestras de suelo. La primera se recuperó cerca del sitio de deposición de jales (SC) ubicado dentro de la ciudad de Villa de la Paz (UTM: 2618983; 14Q326381). La segunda se recuperó en la localidad de Agua Buena al noreste de la ciudad de Matehuala (UTM, 2623108; 14Q339407). En base a las concentraciones de EPT analizadas a esta última muestra se le denominó suelo de referencia (SR).

Las muestras de suelo después de su recolección fueron secadas en una estufa de convección a 38°C por 48 h y tamizadas en un equipo ro-tap (W.S. Tyler, Modelo RX-29), a través de la columna de tamices número 10, 30 y 70, para obtener tres fracciones de tamaños de partícula ($600 \mu\text{m} < B < 2 \text{ mm}$, $200 \mu\text{m} < C < 600 \mu\text{m}$ y $D < \mu\text{m} 200$). Las muestras clasificadas granulométricamente fueron almacenadas en bolsas de plástico, a temperatura ambiente, para llevar a cabo la caracterización fisicoquímica y posterior evaluación sobre movilidad de EPT. La fracción del suelo D ($< 200 \mu\text{m}$) fue determinado ya que el tamaño de partícula $< 250 \mu\text{m}$, se considerada como aquella que puede ser ingerida por la población infantil dado que representa el tamaño de las partícula de suelo que se adhieren a la piel, y la cual ha sido considerada la mas óptima para evaluar bioaccesibilidad (Ruby y col., 1996). La fracción B del suelo ($600 \mu\text{m} < B < 2 \text{ mm}$) se determino con la malla de 2 mm, observándose que en esta se retienen restos vegetales y piedras que podrían interferir en la homogeneidad de la muestra e incrementar la reproducibilidad de los análisis. El análisis de la fracción C ($200 \mu\text{m} < C < 600 \mu\text{m}$) se llevó a cabo como un punto intermedio entre lo fracción B y D.

4.4. Digestión total de suelos

Con el objetivo de analizar la concentración total de elementos en los suelos, las muestras secas, tamizadas y pulverizadas fueron digeridas, en un sistema de reacción por microondas (Mca. CEM mod. MARSX 3100) utilizando 15 mL de una mezcla de HNO_3/HCl relación 3:2 v/v, con una presión de 0-300 psi en 10 minutos y una rampa de

temperatura hasta 150°C. La digestión fue mantenida por 10 minutos con estas condiciones y 5 minutos de enfriamiento. Las muestras obtenidas fueron filtradas con filtros de papel Watman #5 (diámetro de poro de 2.5 µm) y analizadas por espectrometría de absorción atómica (EAA).

4.5. Control de calidad

Siguiendo el mismo procedimiento y condiciones de digestión empleado para las muestras de suelo, se llevaron a cabo digestiones de estándares certificados como control de calidad de la digestión. Los porcentajes de recuperación del suelo de referencia fueron evaluados con los materiales estándar de referencia NIST 2709 y NIST 2710 para concentraciones bajas y altas respectivamente.

4.6. Análisis estadístico

El comportamiento de las concentraciones totales fue analizado mediante estadística descriptiva. La comparación de concentraciones de EPT y elementos mayores se analizó por medio de la prueba t-student, para la que se estableció un nivel de significancia de 0.05.

4.7. Determinación de pH

Las mediciones de pH de los suelos tamizados se llevaron a cabo de acuerdo al método D 4972-95a, utilizando un electrodo combinado de Ross (Marca Orion Mod. semi-micro BM-3110) conectado a un pH-metro con compensador de temperatura (Mca. Beckman Mod. 10) y calibrado con soluciones buffer patrón de 4.01, 7.01 y 10 (Mca. Sigma). El pH se determinó por triplicado colocando en matraces las muestras de suelo pulverizado en una solución de CaCl₂ (0.01 M). Las muestras fueron homogenizadas por agitación durante 30 minutos y el material particulado se sedimentó antes de registrar la lectura de pH.

4.8. Muestreo de semillas de *Viguiera dentata*

Las semillas maduras de esta especie vegetal fueron recolectadas en Noviembre de 2004 en los mismos sitios de muestreo de suelo. Las semillas después de un periodo de secado fueron almacenadas en bolsas de papel para evitar el crecimiento de hongos.

4.9. Prueba de viabilidad de semillas

Para evaluar la cantidad de embriones vivos en la semilla, se llevó a cabo una prueba de viabilidad de semillas maduras. Las semillas maduras se sumergieron por 12 h en agua corriente, para propiciar la imbibición. Las semillas se partieron longitudinalmente y se pusieron en contacto con una solución de cloruro de tetrazolio al 0.1%, dentro de cajas petri. Después de 12 horas se observaron las semillas. La tinción de los embriones a color rosa, indica que los embriones están vivos y viables (Aguirre Rebolledo, 1978 y Hatmann, 1980). Para esta prueba se evaluaron 20 semillas con tres repeticiones. El porcentaje de viabilidad se calculó considerando el número de embriones viables, en relación al total de los mismos analizados.

4.10. Porcentaje de germinación

El porcentaje de germinación de las semillas recolectadas de las zonas de estudio fue evaluado mediante la germinación de 20 semillas con tres repeticiones. Las semillas para esta prueba fueron seleccionadas al azar y posteriormente colocadas dentro de cajas petri en medio de papel absorbente. Para asegurar la máxima germinación de semillas, la prueba se mantuvo por 15 días a humedad y temperatura constante. El porcentaje de germinación se calculó considerando el número de semillas que produjeron plántulas, en relación al total de semillas empleadas.

4.11. Estudio de movilidad de metales en suelo

Con el objeto de analizar la movilidad de EPT se implementó la prueba de extracción secuencial sucesiva (ESS1) propuesta originalmente por Tessier (1979) y modificada por Xiangdong (2001). La Figura 4.5 muestra el protocolo de ESS1 empleado. En este caso, también se evaluó la fracción de EPT solubles en agua desionizada y se ajustó la fracción intercambiable de estos elementos con el siguiente procedimiento.

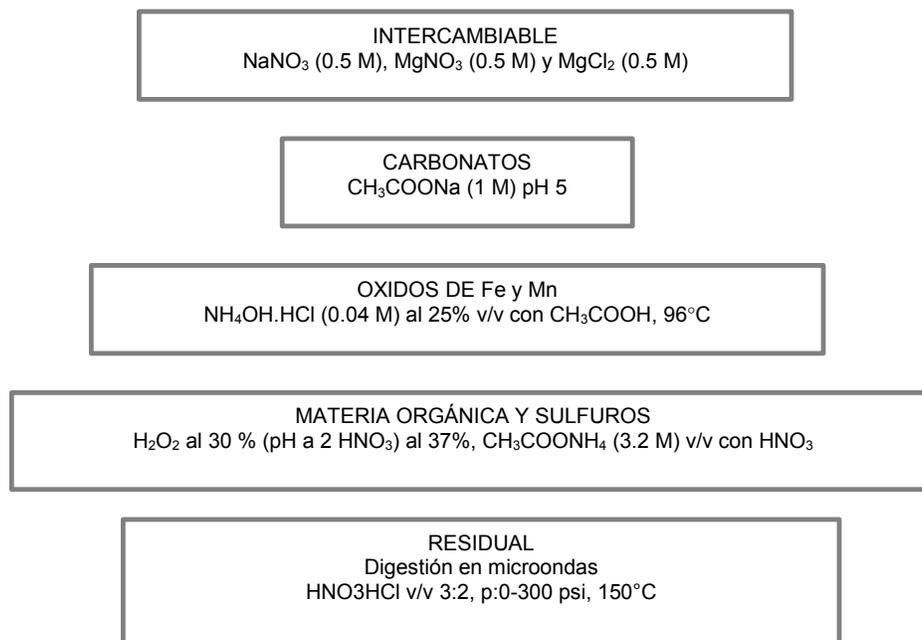


Figura 4.5. Protocolo de extracción secuencial selectiva (ESS1) propuesta por Tessier (1979) y modificado por Xiangdong (2001).

Las muestras de suelo del sitio de referencia y de deposición de jales, fueron evaluadas con el protocolo ESS1 descrito a continuación:

Para evaluar la movilidad de EPT solubles en agua, 1 g de muestra de suelo seco y tamizado se colocó en tubos para centrífuga de 30 mL y se agitó con 16 mL de agua desionizada (pH = 5.46) por 20 minutos en un equipo rotatorio (Mca. Heidolph Mod. REAX20) a 3000 rpm. Posteriormente los tubos se centrifugaron a 3000 rpm durante 20 minutos (Mca. Beckman Coulter. Mod. Allegra 21) y el sobrenadante se separó por

sifoneo del sedimento. El sobrenadante se filtró (Filtros Whatman #5) empleando un sistema de vacío (Mca. Welch 1.5, Mod. 8905A). La solución filtrada se acidificó con HNO_3 al 37% y se aforo a 25 mL con agua desionizada para su posterior análisis por EAA.

De acuerdo al protocolo descrito en la Figura 4.5, la ESS1 de EPT intercambiables se llevó a cabo con 1 g de muestra en tubos de centrifuga, al que se agregó 16 mL de NaNO_3 (0.5 M) y se mantuvo en agitación constante por 20 minutos, el sobrenadante nuevamente fue separado del sólido centrifugando y sifoneando, filtrando y acidificando para después aforar y analizar por EAA. El sólido resultante fue agitado con MgNO_3 (0.5 M) siguiendo el mismo procedimiento mencionado anteriormente. Para asegurar que la extracción por intercambio iónico se completará, el sólido recuperado del paso anterior fue agitado con MgCl_2 (0.5 M) con el mismo procedimiento.

La fracción de EPT asociada a especies químicas carbonatadas fue evaluada, agitando el sólido recuperado de la extracción de la fracción intercambiable, con 16 mL de CH_3COONa (1 M) y ajustado el pH a 5 con CH_3COOH . El sobrenadante se recuperó siguiendo los pasos descritos anteriormente. En este paso el tiempo de contacto y agitación con la solución extractante fue de 5 h.

Los EPT asociados a óxidos de hierro y manganeso se extrajeron por inducción de condiciones reductoras. El residuo obtenido de la fracción unida a carbonatos se puso en contacto con 16 ml de $\text{NH}_4\text{OH.HCl}$ (0.04 M) y 25% v/v con CH_3COOH , manteniendo el sistema abierto dentro de un baño a 96°C por 6 h. Una vez frío el sistema, las muestras fueron agitadas por 20 minutos y el sobrenadante fue recuperado de acuerdo al procedimiento de centrifugado, filtrado y acidificación anteriormente descrito.

La destrucción de materia orgánica y sulfuros, para liberar EPT asociados a estas fases, se llevó a cabo en condiciones oxidantes del residuo sólido del paso anterior. La reacción de oxidación se llevó a cabo en tubos de vidrio y en un baño a 85°C por 2 h,

agregando 3 mL de H_2O_2 al 30 % y ajustado el pH a 2 con HNO_3 al 37%. Después de enfriar el sistema, se agregaron 3 ml de H_2O_2 al 30% ajustado y el pH se ajustó a 2 manteniendo la reacción por 3 h a las mismas condiciones. La estabilización en solución de los EPT extraídos, se llevó a cabo, una vez que el sistema alcanzó la temperatura ambiente, adicionando 5 ml de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (3.2 M) al 20 % v/v con HNO_3 y 20 minutos de agitación. El sobrenadante fue recuperado siguiendo el procedimiento anteriormente mencionado. La fracción de EPT unida a la fracción residual fue extraída con HNO_3/HCl , con los procedimientos de digestión total de suelos y de control de calidad mencionados anteriormente.

Los sobrenadantes de las fracciones SOL, INT, CA, OFM, así como la fracción MOS; se aforaron a 25 mL, filtraron y analizaron con respecto a Pb, Cd, As, Zn, Cu, Ca y Fe por EAA siguiendo el procedimiento de análisis químico descrito en la sección 4.13.

4.12. Estudio de movilidad de arsénico en suelo

La movilidad de arsénico intercambiable aniónicamente se llevó a cabo considerando modificaciones al método ESS1 descrito en la sección anterior. Este protocolo (ESS2) incluyó un paso de extracción en dos periodos de agitación de 24 h con 20 mL de NaH_2PO_4 (1 M) del residuo obtenido después de la extracción de la fracción asociada a carbonatos. Posterior a estos periodos de extracción se continuó con el procedimiento de ESS1, recuperando por centrifugación y filtración los sobrenadantes de cada paso de extracción, aforando a 25 mL y acidificación con HNO_3 . La propuesta ESS2 descrita considera las modificaciones propuestas por Keon (2001) para la determinación del arsénico intercambiable y es esquematizada en la Figura 4.6.

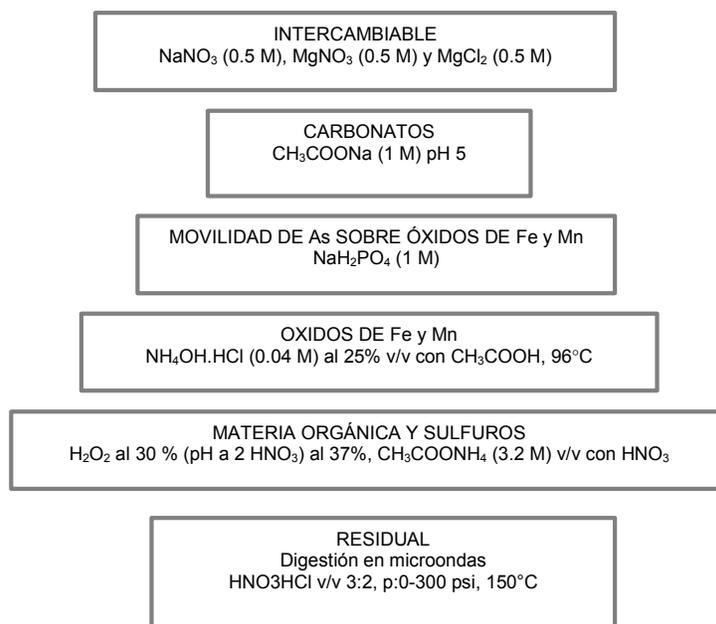


Figura 4.6. Protocolo ESS2 modificado para determinación de la fracción intercambiable aniónicamente de arsénico (Tessier, 1979, Xiangdong, 2001 y Keon, 2001).

4.13. Movilidad de EPT en presencia de una solución sintética de de ácidos orgánicos de bajo peso molecular.

La movilidad de EPT mediante el contacto con una mezcla de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (LWMOA por sus siglas en ingles), se llevó a cabo con una solución sintética (Tabla 4.1) que simula la composición de ácidos carboxílicos caracterizados de los exudados de raíces de trigo obtenidos en cultivos hidropónicos a pH de 4.5 (Cieslinski y Van-Ress, 1998).

Tabla 4.1. Solución sintética de ácidos orgánicos de bajo peso molecular (LWMOA).

Ác. orgánico	Succínico	Oxálico	Fumárico	Málico	Tartárico	Cítrico	Acético
*Conc. (mM)	1940	43	12	39.8	26.3	0.6	2898

*Análisis de ácidos orgánicos cuantificados por cromatografía de gases de exudados de cultivos hidropónicos de trigo bajo estrés de cadmio (Cieslinski y Van-Ress, 1998).

La muestra de suelo tamizado fue colocada en tubos de centrífuga añadiendo 16 ml de la solución LWMOA y agitando durante 5 h en un equipo rotatorio. Finalizado este periodo, el sobrenadante fue centrifugado a 3000 rpm y filtrado a 2.5 micras. Para evitar interferencia en los análisis de EAA por la matriz orgánica del extractante, las muestras filtradas fueron digeridas en medio ácido en vasos de precipitados sobre una placa de calentamiento a 50°C por 5 h. Las muestras se cubrieron con un vidrio de reloj manteniendo el sistema cerrado durante 4 horas para asegurar el reflujo. Posteriormente, se retiraron los vidrios de reloj llevando la muestra a sequedad y resuspendiendo el precipitado con HNO₃ al 0.02%. Finalmente se aforo el residuo a 25 mL de agua desionizada y se acidificó con ácido nítrico concentrado.

4.14. Análisis químicos por espectroscopia de absorción atómica (EAA).

Tabla 4.2. Límites de detección en mg.L⁻¹ de espectrómetros de absorción atómica (EAA).

Elemento	EAA PE 3110	EAA VS 220	EAA 200 P E 2380
Fe	0.1	0.06	
Ca	0.09		
As		3	3
Cu		0.3	
Pb		0.1	
Cd	0.028	0.02	
Zn	0.02	0.01	
Cu	0.07		

Perkin Elmer 3110 (PE 3110), Varian Spectra 220 (VS 220), Analyst 200 Perkin Elmer 2380 con Generador de Hidruros (200 PE 2380 - HGS).

Las muestras obtenidas por digestión total en horno de microondas, así como de las muestras provenientes de las extracciones por ESS1, ESS2 y LMWOA de SC, fueron analizadas por EAA (Perkin Elmer 3110) y calibrado para Fe, Ca, Cu, Pb, Cd y Zn con estándares certificados (Mca. Perkin Elmer). Las muestras de ESS1, ESS2 y LMWOA de SR fueron analizadas en un espectrómetro (Mca. Varian, Mod. Spectra 220)

calibrado para Cu, Fe, Zn, Ca y Cd (Tabla 4.2) acoplado a horno de grafito (Mca. Varian, Mod. GTA).

El análisis de As de las muestras con concentración menor a 3 mg.L^{-1} , se llevaron a cabo por FIAS con un espectrómetro (Analyst 200 Perkin Elmer 2380) acoplado a un generador de hidruros (HGS Mca. Perkin Elmer, Mod. FIAAS 100).

4.15. Análisis de sulfatos

Los análisis de sulfato de las soluciones provenientes de la ESS1, de SC y SR, fueron llevados a cabo por cromatografía de líquidos de alta resolución (Mca. Waters Mod. 432), usando como fase móvil ftalato ácido de potasio ($3 \times 10^{-3} \text{ M}$) a pH de 5.4 con una conductividad de $550 \mu\text{s.cm}^{-1}$. El equipo fue calibrado con estándares de sulfato de potasio de 50, 100, 150, 200, 250 y 300 ppm (Mca. Baker). Las muestras fueron analizadas con base a una dilución de 200 y 333, filtradas previamente con acrodiscos de 0.2 micras.

La determinación de la concentración de sulfato en solución de las muestras de la fracción soluble en agua desionizada, así como las provenientes de la fracción residual de la ESS1 y de las muestras de digestión total fueron determinadas por el método turbidimétrico por precipitación de sulfato de bario. En el caso de la fracción soluble en agua, este último método fue seleccionado porque no se logró una buena correlación por el método cromatográfico debido a alguna interferencia que no pudo ser determinada.

El método turbidimétrico se realizó con un espectrofotómetro UV-visible (marca Beckman, Mod. DU 650) a una longitud de onda de 420 nm y con un límite de detección de $1 \text{ mg SO}_4^{2-}\text{L}^{-1}$. La longitud de onda absorbida por el BaSO_4 fue registrada y la concentración del SO_4^{2-} de las muestras se determinó comparando la lectura de turbidez con una curva estándar. Las interferencias reportadas por este método son el

color, materia orgánica suspendida y sílice mayor a 500 mg L^{-1} . Para desarrollar el método se prepararon soluciones buffer, una solución estándar y una curva de calibración.

Una solución buffer A, fue preparada para analizar concentraciones de SO_4^{2-} mayores a 10 mg L^{-1} , disolviendo 30 g de cloruro de magnesio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 5 g de acetato de sodio ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), 1 g de nitrato de potasio (KNO_3) y 20 mL de CH_3COOH y aforando a 1 L. La solución buffer B fue preparada igual que A, añadiendo en este caso 0.111 g de sulfato de sodio anhidro (Na_2SO_4). Esta solución fue utilizada para analizar muestras con concentraciones de SO_4^{2-} menores a 10 mg L^{-1} . La curva de calibración fue preparada a partir de diluciones de una solución estándar de 100 mg L^{-1} preparada con 0.1497 g de Na_2SO_4 y aforando a 1 L. De la solución anterior se obtuvieron las siguientes diluciones: 5, 10, 20, 40, 60, 80 y $100 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ L}^{-1}$ mismas que se utilizaron en la calibración de la curva. La lectura de SO_4^{2-} fue obtenida colocando en un matraz erlenmeyer 100 mL de estándar y añadiendo 20 mL de la solución buffer, la mezcla fue homogeneizada en un sonicador (Mca. Cole Parmer, Mod. 8890) por 5 minutos y se leyó la absorbancia a 420 nm. Una segunda lectura fue registrada agregando 1 g de BaCl_2 y agitando la muestra por 5 minutos. La curva de calibración se preparó graficando la diferencia de absorbancias respecto a BaCl_2 en función de la concentración de SO_4^{2-} . En la Tabla A.9 del Anexo II, se presentan los valores de absorbancia correspondientes a la concentración de sulfato. El ajuste de la curva fue obtenida con un coeficiente de correlación lineal de 0.992. El análisis de SO_4^{2-} en las muestras se llevó a cabo colocando, en un matraz erlenmeyer, 0.25 mL de muestra aforada a 100 mL previa adición y homogenización con una solución de 20 mL de solución buffer. Se registró la primera lectura de absorbancia a 420 nm, y la segunda después de cinco minutos de haber agregado 1 g de BaCl_2 . La concentración de SO_4^{2-} fue interpolada en la curva de calibración mediante la diferencia de absorbancia considerando la dilución utilizada (Sheen, 1935).

5. RESULTADOS Y DISCUSIONES

5.1. Caracterización por difracción de rayos-X (DRX) de SR y SC.

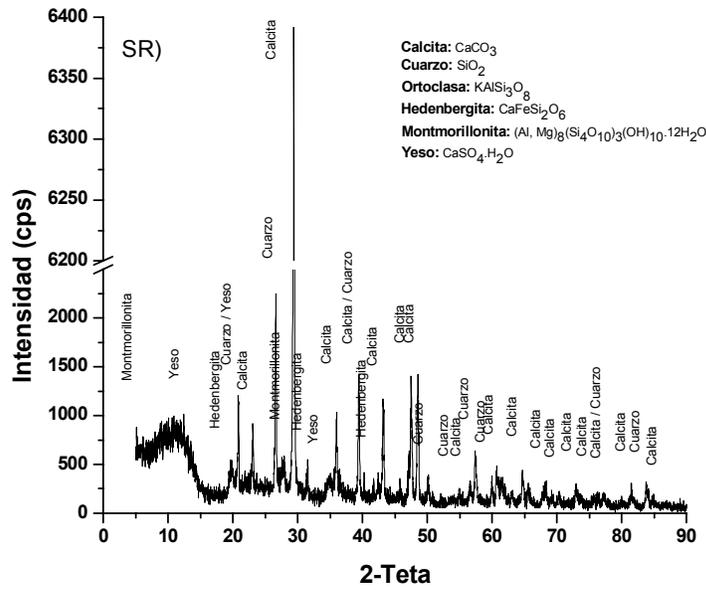
Los suelos de estudio presentan difractogramas típicos de suelo tipo xerosol y litosol, característicos de los sitios de muestreo. Los principales componentes identificados por comparación de patrones estándar y el espectro de DRX en SR (Figura 5.1.a), fueron calcita (CaCO_3), cuarzo (SiO_2), ortoclasa (KAlSi_3O_8), hedenbergita ($\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$), montmorillonita ($\text{Al, Mg}_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) y yeso ($\text{CaSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$). En el caso de SC, se observa además de la presencia de calcita, ortoclasa y cuarzo, un contenido de anortoclasa ($\text{KAlSi}_3\text{O}_8\cdot\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y como fase predominante yeso. Este último podría sugerir la formación de fases secundarias originadas a partir de la oxidación de sulfuros (Figura 5.1.b).

Tabla 5.1. Valores medios de pH de SR y SC en las tres fracciones granulométricas de estudio (B, C y D).

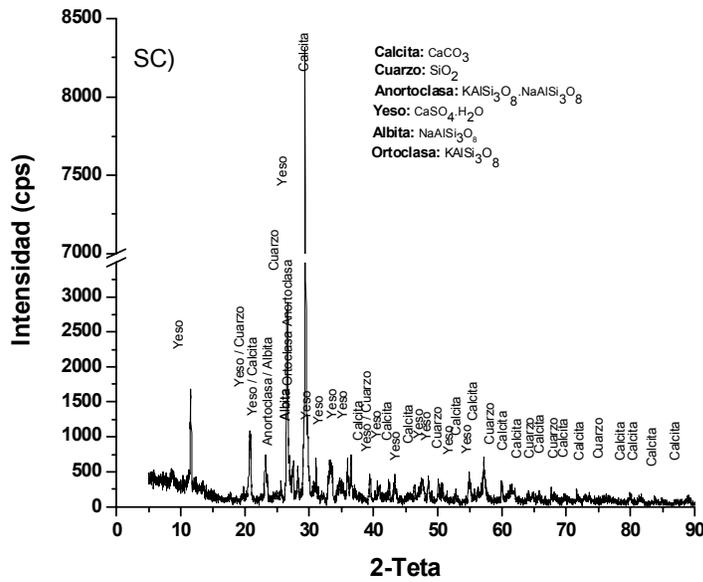
Muestra	SR	$\pm\delta$	SC	$\pm\delta$
B	7.85	0.13	6.93	0.1
C	7.17	0.48	7.05	0.12
D	6.76	0.06	7.03	0.06

Donde $\pm\delta$ representa la desviación estándar de tres repeticiones.

Los valores de pH obtenidos para cada muestra de suelo de estudio están relacionados al contenido de calcita (Tabla 5.1), se observa que existe una diferencia al menos de una unidad de pH inferior en los suelos SC con respecto a SR. Probablemente asociado al consumo de carbonatos por reacciones de alteración de sulfuros metálicos provenientes de los jales, como fue descrito anteriormente en las reacciones 2.1 a 2.5 y consumo de carbonatos (reacción 2.6) y probablemente asociado también a una menor concentración de calcita.



(a)



(b)

Figura 5.1. Difractogramas de Rayos-X. (a) Suelo de referencia (SR) y (b) Suelo de deposición de jales (SC).

5.2 Distribución granulométrica del suelo de los sitios de muestreo.

Las muestras tamizadas se clasificaron en tres fracciones granulométricas B, C y D ($600\mu\text{m} < B < 2\text{mm}$, $200\mu\text{m} < C < 600\mu\text{m}$ y $D < 200\mu\text{m}$).

La distribución granulométrica porcentual se presenta en la Tabla 5.1. En donde, para SR la fracción B representa el 48% de la muestra, y las fracciones C y D el 23 y 24.6% respectivamente (Tabla 5.2). En tanto que para SC, la fracción B sólo representa el 9.9 % del total y la fracción C el 25.5%, encontrándose que la proporción corresponde a tamaños de partícula inferiores a 200 micras (D). Esto último podría reflejar un mayor contenido de partículas provenientes de los jales circunvecinos, los cuales pueden presentar evidencias de alteración por intemperismo anteriormente descritos (ver Sección 2.1)

Tabla 5.2. Distribución granulométrica porcentual en SR y SC.

Tamaño de Partícula	SR	SC	σ_{SC}
B	48.2 ± 2.7	9.9 ± 2.4	2.31 ± 0.12
C	22.9 ± 1.8	25.5 ± 1.2	2.82 ± 0.06
D	24.6 ± 1.5	60.5 ± 1.6	3.4 ± 0.19

Donde B, C y D representan los tamaños de partícula: $600 \mu\text{m} < B < 2 \text{ mm}$, $200 \mu\text{m} < C < 600 \mu\text{m}$ y $D < 200\mu\text{m}$ y σ_{SC} representa la densidad de SC en g. mL^{-1} .

En la Tabla 5.2, se observa que la densidad se incrementa conforme disminuye el tamaño de partícula, lo cual puede estar asociado a las fases predominantes en cada una de las fracciones granulométricas. Estas variaciones de densidad en SC con respecto al tamaño de partícula podrían estar relacionado con una mayor proporción de los elementos de hierro y plomo como sulfuros metálicos (e.g. sulfuros hierro y plomo) que presentan mayor densidad que las fases secundarias correspondientes (e.g. densidad de pirita mayor que ferrihídrita, y densidad de galena mayor que carbonato y/o sulfato de plomo).

Además, debido a que la proporción del suelo es principalmente menor a 200 micras, la densidad del suelo SCD (Tabla 5.2) se vería reflejada en una mayor compactación con partículas de menor porosidad intrapartícula. Así, en los suelos donde están depositados los jales una mayor proporción de partículas menores a 200 micras, presentarían zonas con mayor retención de agua y menor transferencia de oxígeno, lo cual implicaría regiones anaeróbicas o reducidas que limitaría los procesos de alteración por oxidación a pesar de la mayor área superficial expuesta.

5.3. Porcentajes de recuperación obtenidos con los materiales de referencia.

En la Tabla 5.3 se presentan los porcentajes de recuperación de los materiales de referencia SRM 2709 y 2710 que permitieron evaluar la exactitud con respecto a la digestión total de los suelos estudiados.

Tabla 5.3. Promedio del porcentaje de recuperación de los estándares de referencia.		
ELEMENTO	SRM 2709	SRM 2710
Pb	84.6 ± 5.3	98 ± 6.7
Cd	55.7 ± 2.7	87.1 ± 4.5
As	88.8 ± 1.6	88.9 ± 2.4
Zn	79.5 ± 1.4	79.4 ± 3.2
Cu	95.3 ± 5	83.5 ± 1.9

SRM 2709: Estándar de referencia de suelo con bajas concentraciones de elementos.
 SRM 2710: Estándar de referencia de suelo con altas concentraciones de elementos.

En general, se observa que los menores porcentajes de recuperación se obtienen con el SRM de bajas concentraciones (SRM2710). En particular se observa que el menor porcentaje de recuperación obtenido fue con respecto al cadmio, elemento cuya concentración se encuentra 2 órdenes de magnitud inferior en SRM2709 que en SRM 2710. Se observa además, que los porcentajes de recuperación de arsénico y zinc son similares e independientes de las concentraciones (Para As: 17.7 mg.kg⁻¹ y 626 mg.kg⁻¹ en SRM 2709 y 2710 respectivamente; para Zn: 106 mg.kg⁻¹ y 6952 mg.kg⁻¹ en SRM

2709 y 2710 respectivamente). Finalmente, se observa que para el caso de plomo aun cuando los materiales de referencia varían en aproximadamente 3 orden de magnitud, los porcentajes de recuperación solo varían aproximadamente en un 12%. Esto permite concluir que las determinaciones de las concentraciones de plomo y arsénico, presentan una confiabilidad mínima, en la exactitud del análisis del 84 y 88 % respectivamente, independientemente de la concentración.

5.4. Concentración total de elementos mayores y de EPT en SR y SC

5.4.1. Elementos mayores en SR y SC

Con respecto a los elementos mayores, se observa que el Ca se presenta principalmente en fases de CaSO_4 y CaCO_3 (Figura 5.1-a). La matriz del suelo, así como su mineralogía, son identificadas de acuerdo a la presencia y concentración de elementos mayores. En la Tabla 5.4, se presenta la concentración total de los elementos considerados mayores en este estudio de las muestras SR y SC para cada una de las fracciones granulométricas.

Tabla 5.4. Promedio de la concentración total (mmol.kg^{-1}) de elementos mayores en SR y SC.

Zona de muestreo	Zn	Cu	Ca	Fe
SRB	4.8 ± 1.3	1.3 ± 0.3	7705.4 ± 2025.4	1172.9 ± 381.1
SRC	6.2 ± 0.4	$1.6 \pm 1.5\text{E-}02$	8736.7 ± 214	1471.4 ± 13.6
SRD	$6 \pm 8\text{E-}02$	$1.8 \pm 1.8\text{E-}02$	9331.3 ± 307.3	1447.5 ± 18.6
SCB	61.2 ± 1.2	30.9 ± 4.1	2280.4 ± 41.6	905.5 ± 40.3
SCC	43.3 ± 1.8	34.8 ± 3.1	2806.8 ± 98.8	1313.2 ± 51.6
SCD	51.8 ± 4.4	22.1 ± 0.56	2732 ± 9.9	1868.4 ± 10.3

Donde B, C y D representan las fracciones granulométricas de: $600 \mu\text{m} < \text{B} < 2 \text{ mm}$, $200 \mu\text{m} < \text{C} < 600 \mu\text{m}$ y $\text{D} < 200\mu\text{m}$) y δ representa la desviación estándar de tres réplicas.

Como se puede observar, la concentración de Ca es 3.4 veces superior en SR que en SC, lo cual parece concordar con las diferencias observadas en el valor de pH.

Además, se observa que existe una mayor concentración de zinc y cobre en SC, con una diferencia al menos de un orden de magnitud con respecto a SR. Esto puede ser atribuido a una diferencia mineralógica en SC que podría estar asociada al impacto de los jales circunvecinos en este suelo. En el caso de Fe, aun cuando la concentración total de este elemento, en las dos muestras de suelo, se encuentra en el mismo orden de magnitud, se observa un gradiente de concentración total de este elemento con respecto al tamaño de partícula en el suelo SC. Esto podría sustentar el hecho de que existan diferencias mineralógicas, como se observó anteriormente en la sección 5.1, y que las fases predominantes de 200 micras correspondan a fases más densas asociadas probablemente a la presencia de un mayor contenido de hierro como sulfuros metálicos. Lo anterior estaría en concordancia con las densidades observadas en la Tabla 5.2, donde la mayor densidad podría ser atribuida a una mayor proporción de sulfuros de hierro que a fases secundarias de alteración de las mismas, correspondientes a carbonatos, sulfatos u oxihidróxidos de hierro como se explicó anteriormente (ver Sección 5.2). En la Tabla 5.5, se observa que la distribución de los elementos considerados mayores (Zn, Cu, Ca y Fe) en SR no son función del tamaño de partícula ya que de acuerdo a la prueba t de Student, no se observan diferencias estadísticamente significativas cuando se establece una nivel de significancia de $P < 0.05$.

Tabla 5.5. Valores de P, para la prueba t-student analizada para elementos mayores

Elemento	SRB	SRC	SRD	SCB	SCC	SCD
Zn	0.4178	0.4028	0.400001	0.3137	0.31398	0.3100
Cu	0.2728	0.2778	0.2789	0.3728	0.3790	0.37001
Ca	0.3977	0.3987	0.3997	0.00006	0.000058	0.000061
Fe	0.2987	0.2901	0.971	0.000001	0.0000015	0.0000013

Donde el valor de P, representa la diferencia de concentración entre los tamaños de partícula, $P > 0.05$ indica que no existen diferencias significativas y $P < 0.05$ que si existen diferencias significativas.

Además, en la misma Tabla y en base al análisis estadístico con respecto al valor de confianza ($P > 0.05$) se observa que en SC la concentración de Zn y Cu son independientes del tamaño de partícula. Sin embargo, para Ca y Fe la distribución de la

concentración total es función de la granulometría. Los resultados anteriores permiten establecer la hipótesis de que el hierro podría concentrarse en la fracción granulométrica D, principalmente como sulfuro metálico.

5.4.2. EPT en SR y SC

Con respecto a la distribución granulométrica de las concentraciones totales de EPT (Tabla 5.6). Se constató que las concentraciones totales de Pb, As y Cd se mantienen por debajo de los niveles máximos permitidos para área residencial tomando como referencia la Guía Canadiense de Calidad Ambiental, siendo de 140, 10 y 12 mg.kg⁻¹_{suelo} respectivamente. En base a estos resultados de concentración total, se decidió considerar a este sitio como referencia a la no exposición de *Viguiera dentata* a EPT. En el caso del suelo rizosférico de SC (Tabla 5.6), se observa que las concentraciones de EPT se incrementan con respecto a SR, consecuencia del impacto de los jales circunvecinos al punto de muestreo.

Tabla 5.6. Promedio de la concentración total (mmol.kg⁻¹) de EPT en SR y SC.

Zona de muestreo	Pb	Cd	As
SRB	0.3 ± 7.6E-02	2.3E-02 ± 5.1E-03	9.3E-02 ± 1.4E-02
SRC	0.3 ± 1E-02	2.6	7.3E-2 ± 3.8E-02
SRD	0.4 ± 4.8E-03	3.5E-2	8.6E-02 ± 1.5E-02
SCB	6.5 ± 1.6	0.56 ± E-02	68.9 ± 10.3
SCC	6.4 ± 0.85	0.47 ± 2.5E-02	96.9 ± 4.68
SCD	5.4 ± 0.13	0.68 ± 1.3E-02	223.7 ± 13.6

Donde B, C y D representan los siguientes tamaños de partícula: 600 µm < B < 2 mm, 200 µm < C < 600 µm y D < 200µm) y $\bar{\sigma}$ desviación estándar de tres réplicas.

De acuerdo al análisis estadístico de las concentraciones totales de estos elementos en SR y SC, se observó que no existen diferencias significativas ($p > 0.05$) con respecto al tamaño de partícula (Tabla 5.7), a excepción de la concentración de arsénico en SC. Encontrándose que el arsénico se acumula preferentemente en la fracción más fina (D)

y su concentración es $\sim 223 \text{ mmol.kg}^{-1}$, lo cual corresponde a 2.6 veces más que en la fracción C. El Pb en los tres tamaños de partícula se mantiene dentro del rango de 5.4 a $6.4 \text{ mmol Pb.kg}^{-1}_{\text{suelo}}$, y el cadmio se encuentra en el orden de $\sim .47 \text{ mmol Cd.kg}^{-1}_{\text{suelo}}$.

Tabla 5.7. Valores de P para la prueba t-student de las concentraciones totales de EPT en SR y SC.

Elemento	SRB	SRC	SRD	SCB	SCD	SCD
Pb	0.152	0.157	0.158	0.1951	0.19899	0.19513
Cd	0.31395	0.31326	0.31344	0.2041	0.2105	0.2081
As	0.2507	0.25077	0.25031	1.5e-07	1.7e-07	1e-07

5.5. Viabilidad y porcentaje de germinación de semillas de *Viguiera dentata*

Afín de confirmar que la especie vegetal recuperada de los sitios de muestreo presenta tolerancia a las concentraciones totales de EPT, analizados en la sección anterior. Se determinó el porcentaje de germinación y viabilidad de las semillas recuperadas. Para lo cual, el embrión se expuso a tinción con una solución de cloruro de tetrazolio al 0.1%. En la Figura 5.2.a se observa el embrión antes de la tinción, cuando éste toma una coloración roja (Figura 5.2-b) indica que la semilla es viable y puede ser capaz de producir brote como se observa en la Figura 5.2c donde se aprecia la radícula de la planta.



Figura 5.2. Viabilidad de embriones de semillas de *Viguiera dentata*, a) embrión, b) embrión teñido indicando su viabilidad y c) semilla germinada.

El porcentaje de viabilidad de las semillas recolectadas de la zona de deposición de jales, en noviembre de 2004, fue de 92.2%, con 27.7 ± 0.47 embriones viables de un total

de treinta semillas. Sin embargo, sólo se observó la germinación del 80% con 16 ± 0.8 semillas germinadas de un total de 20. El porcentaje de viabilidad de las semillas recolectadas de la zona de referencia, en noviembre de 2004, fue de 90% con 27 ± 0.3 embriones viables de un total de treinta semillas, y con el 75% de germinación de un total de veinte.

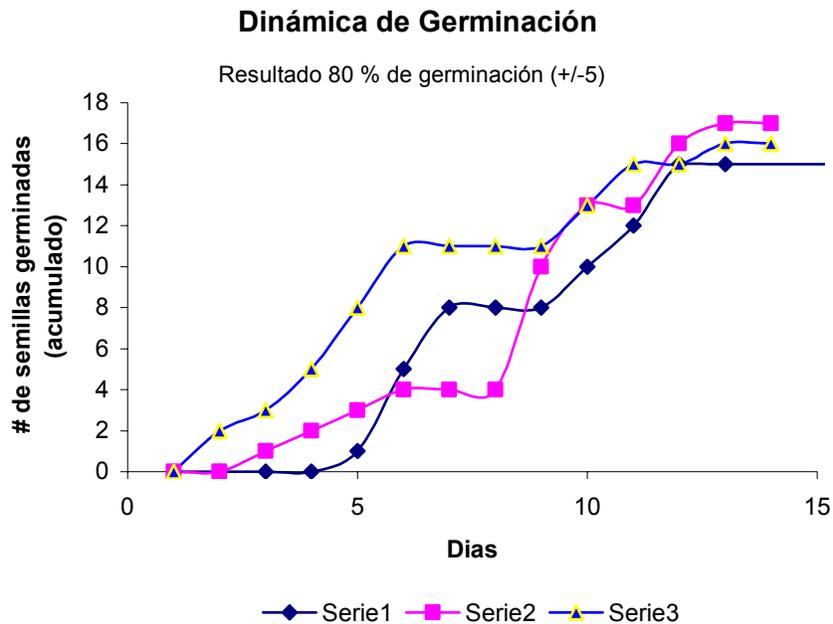


Figura 5.3. Dinámica de germinación de semillas de *Viguiera dentata*, recolectadas en la zona de deposición de jales.

Lo anterior indica que el 20% de las semillas, a pesar de que el embrión es viable, esta en latencia. Durante el proceso de germinación se observó que al catorceavo día se tenía aproximadamente el 70% de las plántulas (Figura 5.3). Respecto a la serie 1 de semillas, se observa que el número de semillas germinadas, aumenta en función de los días de contacto con humedad a temperatura constante y sin luminosidad. Al quinto día se observó el 20% de germinación de un total de 20 semillas, al décimo día el 45% y al día quince el 80%. El comportamiento anterior puede ser relacionado a la activación de procesos de respiración del embrión de la semilla, por contacto con agua. La diferencia de la cinética de germinación que se presenta entre las series, probablemente este

relacionada a la madurez y letargo de las semillas, asociado a la elección aleatoria de las mismas. En el suelo de deposición de jales, se observa un elevado porcentaje de germinación y viabilidad de semillas, lo cual sugiere algún proceso de tolerancia de *Viguiera dentata* a metales pesados y As. Por lo cual, para discernir entre los mecanismos de tolerancia es necesario conocer la especiación química de estos elementos y, evaluar las concentraciones a las cuales se encuentran expuestos en la interfase suelo-agua-planta.

De acuerdo a los resultados de concentración total y pruebas de viabilidad de las semillas de *Viguiera dentata*, es posible concluir que esta especie vegetal es tolerante a las concentraciones totales analizadas. Sin embargo, es necesario determinar que fracción de esa concentración total sería bioaccesible en la rizósfera.

5.6. Análisis de sulfato

El análisis de sulfato soluble de SR determinado a partir de la extracción secuencial selectiva se cuantificó como complemento para la comprensión de la movilidad de los EPT.

Se observó que la máxima concentración de sulfato se presenta en la fase carbonatada así como la de intercambio iónico en los tres tamaños de partícula (Figura 5.4). Estos valores de concentración se presentan a un pH de 5, y considera la destrucción parcial de carbonatos y sulfatos. En las tres fracciones del suelo analizadas, la concentración encontrada de sulfato por destrucción de carbonatos en la fracción B y C es equivalente (entre 1.2 y 1.5 mol.Kg⁻¹), incrementándose hasta 2 mol.Kg⁻¹ en la fracción D. Por otra parte, se observó que el sulfato movilizado por intercambio iónico, en la fracción C y D son similares cuantificando hasta 1.5 mol.Kg⁻¹ en D.

En condiciones reductoras, la concentración de sulfato encontrada en B, C y D fue similar para las tres fracciones y menor a 1.5 mol.Kg⁻¹. Los valores de sulfato (0.2 a 0.3 mol.Kg⁻¹) analizados por oxidación de materia orgánica y sulfuros, es mayor en la

fracción D. Sin embargo la concentración de B y C, se encuentra dentro de los valores de desviación estándar de D, lo cual sugiere valores similares. Los resultados anteriores sugieren la oxidación de sulfuros y materia orgánica. En la fracción residual y en presencia de ácidos orgánicos, se cuantificó aproximadamente 0.2 mol.Kg^{-1} de sulfato en la distribución granulométrica B, C y D.

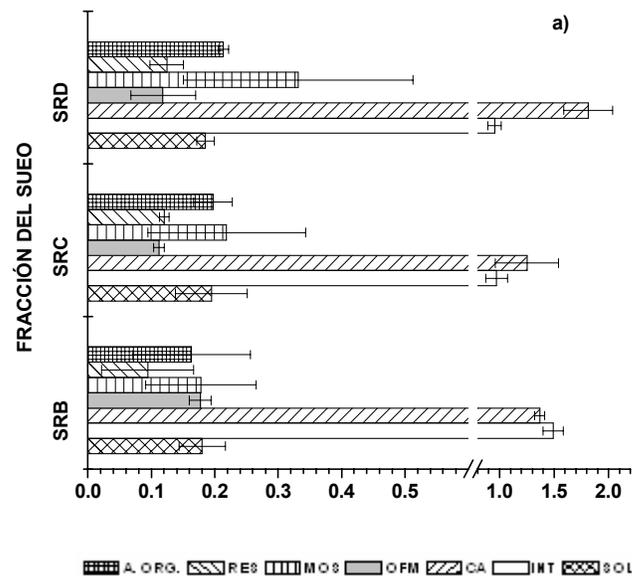


Figura 5.4. Distribución de la concentración de sulfatos ($\text{molSO}_4^{2-} \cdot \text{Kg}^{-1} \text{ suelo}$) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En el suelo de deposición de jales (SC) el sulfato cuantificado esta principalmente asociado a la fracción de oxidación de materia orgánica y sulfuros (Figura 5.5), donde se asume que la oxidación de sulfuros generó sulfato soluble. Por intercambio iónico la concentración de sulfato es similar en las tres fracciones del suelo, (aproximadamente 1 mol.Kg^{-1}). En la destrucción de fases carbonatadas se cuantificó aproximadamente 0.1 mol.Kg^{-1} de sulfato soluble para las tres fracciones del suelo, misma que esta relacionada con la destrucción de yeso presente en este suelo (Figura 5.1b). En SR, se observa que el sulfato disuelto presenta diferencias significativas en las fases INT, CA, OFM, MOS y la fracción movilizada por la solución sintética de ácidos orgánicos, al

encontrarse una $P < 0.05$ (Tabla 5.8). En el caso del suelo SC, se presenta diferencias en la distribución de sulfato en todas las fases analizadas, incluida la movilidad por ácidos orgánicos; a excepción de la fracción intercambiable.

Tabla 5.8. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de sulfato analizada en ESS1

Suelo	INT	CA	OFM	MOS	RES	AC. ORG.
SR	0.0001	0.00004	0.00037	0.0003	0.0710	0.006
SC	0.0871	0.00003	0.000001	0.000027	0.00004	0.00031

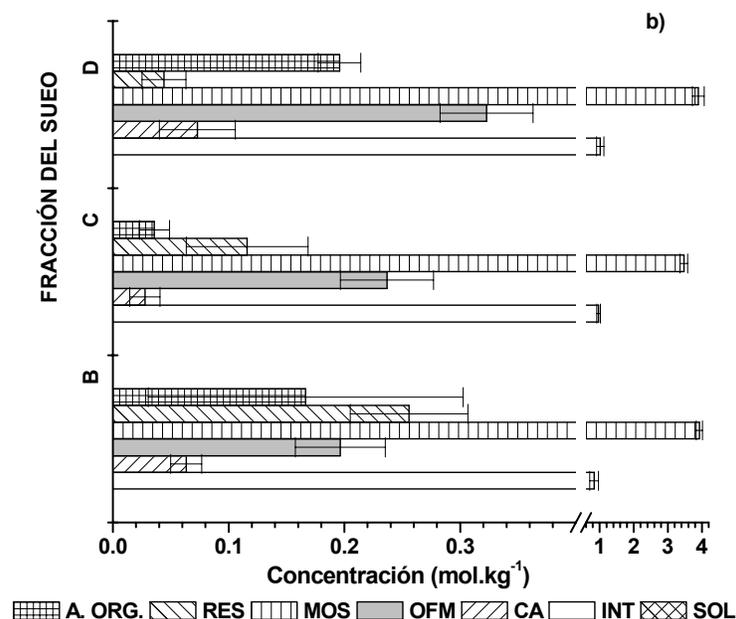


Figura 5.5. Distribución de la concentración de sulfatos ($\text{molSO}_4^{2-}\text{kg}^{-1}_{\text{suelo}}$) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

5.7. Análisis de movilidad de EPT en SR y SC con el protocolo de extracción ESS1

La movilidad de EPT fue analizada mediante ESS1, donde las diferentes fracciones de la extracción corresponden a las fracciones intercambiable catiónicamente (INT), asociada a carbonatos (CA), asociada a óxidos de Fe y Mn (OFM), asociada a materia

orgánica y sulfuros (MOS) y finalmente a la fracción residual (RES). Además, se analizó la concentración de EPT soluble en agua a pH 5.26 (SOL).

5.7.1. Plomo

En la Figura 5.6 se presenta la distribución de Pb en SR, (en mmol.Kg⁻¹) determinadas por el protocolo ESS1. En los tres tamaños de partícula en SR, tanto la fracción soluble como la intercambiable de Pb son despreciables. Sin embargo, la fracción asociada a la fase carbonatada, en las distribuciones granulométricas C y D fue cercana al 3% misma que se incrementa hasta 6% en B. Aun cuando en la Figura 5.6 se observa que las concentraciones de plomo asociado a la fracción de materia orgánica y sulfuros son similares, no así las distribuciones porcentuales, las cuales son idénticas en C y D con un incremento en B. En los tres tamaños de partícula el Pb asociado a la fracción residual se encuentra cercano al 2%.

En este caso el análisis de la secuencia de extracción demuestra que el Pb se encuentra unido a materia orgánica y sulfuro. De hecho, como se describe posteriormente (Sección 5.8), una fracción de plomo es probable que se encuentre asociado a sulfuro dado que en la etapa de oxidación se logró cuantificar sulfato en las tres fracciones granulométricas y el protocolo de extracción de oxidación no es selectivo. En este caso el análisis estadístico de la ESS1 (Tabla 5.9) en SR, muestra que el Pb, no presenta dependencia con respecto a la granulometría, y en general se encuentra principalmente asociado a la fracción de materia orgánica y sulfuros.

Tabla 5.9. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de plomo analizada en ESS1

SUELO	INT	CA	OFM	MOS	RES
SR	0.2015	0.3027	0.2015	0.2071	0.9771
SC	0.0385	0.03852	0.00009	0.50007	0.5107

En base a la concentración asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

SRB y SRC: Pb(MOS)>Pb(OFM)>>>Pb(CA)>Pb(RES)>Pb(INT)

SRD: Pb(MOS)>Pb(OFM)>>>Pb(CA)>Pb(INT)>Pb(RES)

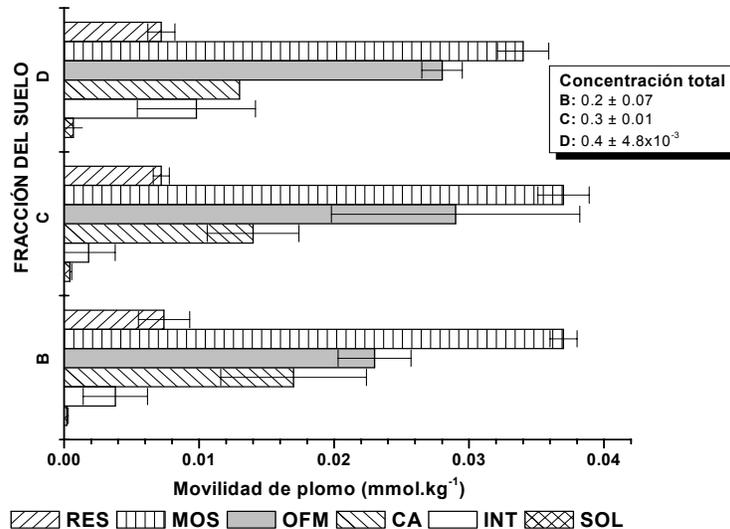


Figura 5.6. Distribución de la concentración móvil de Pb (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

Asimismo, en la Figura 5.7 se observa nuevamente que las concentraciones asociadas a las fracciones SOL e INT de los tres tamaños de partícula son despreciables. En el caso de las fracciones INT, CA y OFM se estimó, a partir del análisis estadístico, que la concentración móvil en estas fracciones depende del tamaño de partícula $P < 0.05$ (Tabla 5.9). El comportamiento anterior puede estar relacionado a una mayor área superficial expuesta en D, donde posiblemente se presente una mayor precipitación de fases secundarias con respecto a B y C. En el caso del plomo asociado a la fracción carbonatada este representa entre el 12 y el 15% de Pb total, probablemente presente en algunas fases carbonatadas de plomo (e.g. cerusita, hidroxicerusita) u otras susceptibles de ser solubilizada por acidificación del medio hasta un pH de 5.5.

El análisis estadístico (Tabla 5.9) con respecto a la fracción asociada a materia orgánica y sulfuros indica que no existen diferencias significativas con respecto a la

granulometría ($P > 0.05$). Sin embargo, se observa que la mayor concentración de plomo asociado a esta fase se encuentra en D, probablemente debido a que el plomo presente en esta fracción puede ser atribuido a las especies de sulfuros metálicos, y que estos como se mencionó anteriormente podrían concentrarse por densidad en las fracciones granulométricas más pequeñas. Finalmente, la concentración de Pb en la fracción residual podría estar asociado a silicatos, sin embargo del análisis de sulfatos (Sección 5.6) se sugiere que una fracción puede encontrarse aun como fase primaria de galena proveniente del mineral remanente de la etapa de extracción anterior, y que esta proporción de plomo no fue completamente destruida y cuantificada por encontrarse el extractante como reactivo limitante.

Para la distribución granulométrica de B y C, en SC, la suma de las fracciones SOL, INT, CA, OFM y MOS indica que en general solamente el 40% respecto a la concentración total de Pb puede ser móvil. Para los casos de intercambio iónico y disolución ácida a 5.5 se moviliza el 15.16 %, donde la disolución a este pH corresponde a la fracción asociada a carbonatos de acuerdo al protocolo ESS1. El 10.9% se movilizaría por intercambio aniónico o algún proceso de reducción de OFM. El 13.6% se movilizaría en un proceso de oxidación, que podría incluir las fases de sulfuros minerales asociados y la fracción del elemento unido a materia orgánica.

En la fracción granulométrica D, de acuerdo al protocolo ESS1, solamente sería disponible el 67.7% del plomo total, de los cuales 16% se encuentra asociado a las fracciones INT y CA, 33.8% a OFM y 18% a MOS.

En general, los resultados anteriores indican que en base a la concentración móvil, el Pb en las fracciones granulométricas menores a 600 micras (C y D) se encuentra principalmente asociado a las fases de óxidos de Fe y Mn. Pero que en la fracción mayor a 600 micras se encuentra principalmente asociado a las fases carbonatadas.

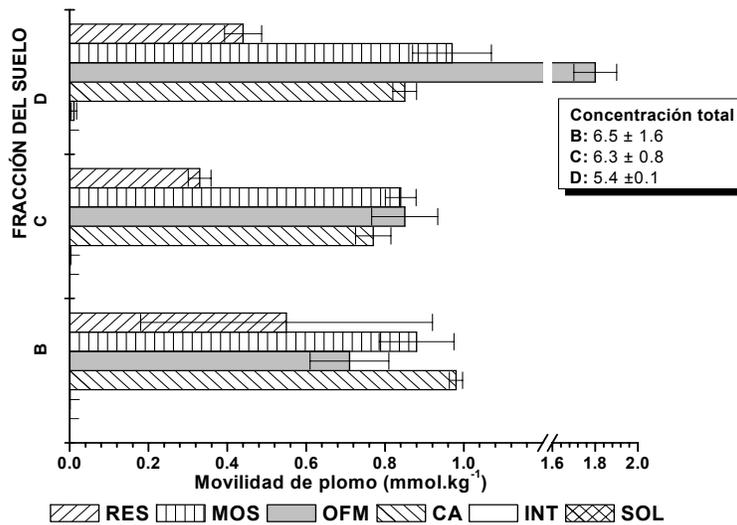
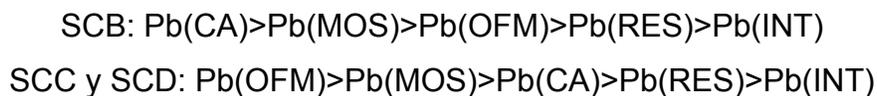


Figura 5.7. Distribución de la concentración móvil de Pb (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

Por lo anterior, las secuencias de distribución entre las fases químicas observadas en este estudio son los siguientes:



En conclusión, las especies vegetales de *Viguiera dentata* en los suelos SC y SR se encuentran expuestas a una concentración móvil máxima de 3.66 mol.kg^{-1} y $0.07 \text{ mmol.kg}^{-1}$ respectivamente. Sin embargo, solamente 0.2 mmol.kg^{-1} en SR y 3.5 mmol.kg^{-1} en SC serían las concentraciones disponibles por intercambio iónico y disolución ácida de 5.5, pH que podría estar presente de acuerdo a la actividad biológica de la rizósfera.

5.7.2. Arsénico

La movilidad de As por el protocolo de ESS1, en SR, se presenta en la Figura 5.8 Se observa que el porcentaje movilizado con agua desionizada en los tres tamaños de partícula es despreciable. El As movilizado por intercambio catiónico correspondió al 6 y 7% del As total cuantificado por digestión total. El porcentaje de As unido a la fracción carbonatada fue similar para B y C (11%) y por el contrario en D se observa una disminución hasta del 8%. En la fracción de OFM se observa que la movilidad de As se encuentra entre 6 al 11%. La mayor movilidad de As esta asociada a la fracción de MOS la cual corresponde al 29.6, 62.9 y 68 % para B, C y D respectivamente. En la fracción residual la concentración de As presenta una correlación inversamente proporcional al tamaño de partícula, sin embargo esto no es relevante dado que el análisis estadístico indica que las diferencias no son significativas ($P>0.05$) como se observa en la Tabla 5.10.

El análisis estadístico efectuado sobre las concentraciones móviles cuantificadas después de cada etapa de extracción del protocolo ESS1 (Tabla 5.10) en SR, indica que la movilidad de As no depende del tamaño de partícula en las fases INT, CA, OFM y RES ($P>0.05$) pero si en la fracción asociada a MOS. Además se observa que, con respecto a SC, la concentración móvil de arsénico asociada a las diferentes fracciones geoquímicas definidas anteriormente (INT, CA, OFM, MOS, y RES) depende de las distribución granulométrica ($P<0.05$).

Tabla 5.10. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de arsénico analizada en ESS1

SUELO	INT	CA	OFM	MOS	RES
SR	0.8935	0.6171	0.07883	0.01411	0.9771
SC	0.0487	0.0487	0.04879	0.000000	0.00000

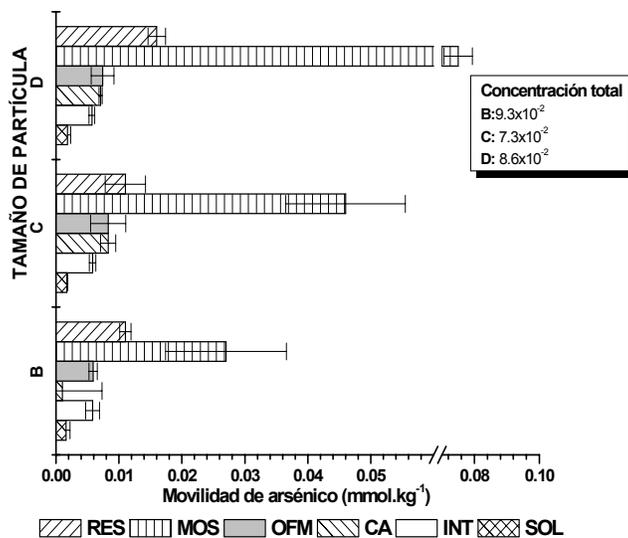


Figura 5.8 Distribución de la concentración móvil de As (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En el caso del arsénico asociado a MOS, esta dependencia podría ser atribuida a partículas de sulfuros minerales en las cuales pueda estar contenido el arsénico, y que se concentran en la fracción granulométrica más fina por presentar una mayor densidad como se observó anteriormente (Sección 5.2) y que se constató posteriormente por el análisis de sulfatos (Sección 5.6).

En general en SR, puede considerarse que la distribución porcentual independientemente del tamaño de partícula, es la siguiente:

$$\text{As}(\text{MOS}) \gg \text{As}(\text{RES}) > \text{As}(\text{OFM}) = \text{As}(\text{CA}) > \text{As}(\text{INT})$$

Con la particularidad que para el caso de la granulométrica B, la fracción asociada a carbonatos es despreciable.

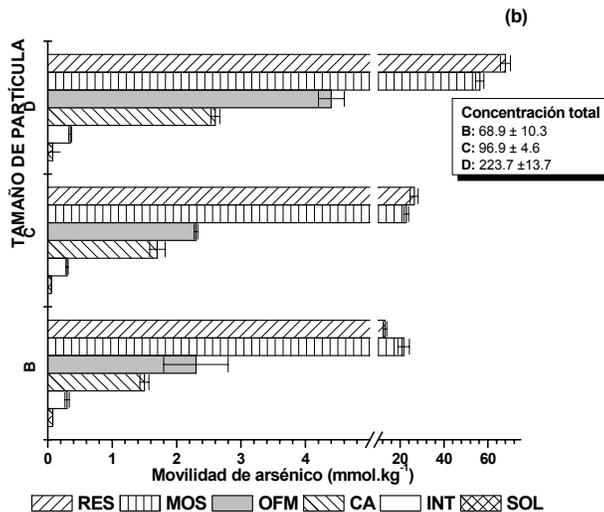


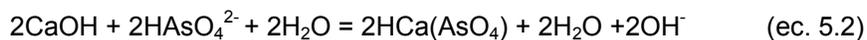
Figura 5.9. Distribución de la concentración móvil de As (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

Con respecto a la distribución porcentual de arsénico, en SC (Figura 5.9), se observa que la distribución es dependiente de la granulométrica y puede expresar en la siguiente secuencia de distribución:

SCB y SCC: $\text{As(MOS)} > \text{As(RES)} \gg \text{As(OFM)} > \text{As(CA)} > \text{As(INT)}$

SCD: $\text{As(RES)} \gg \text{As(MOS)} > \text{As(OFM)} > \text{As(CA)} > \text{As(INT)}$

El As móvil en presencia de agua desionizada es despreciable. Con respecto a la ESS1 en SC, el As movilizado en cada una de las etapas presentó una relación directamente proporcional al tamaño de partícula. El As movilizado por intercambio catiónico podría estar asociado a la formación de un complejo de arseniato de Ca soluble de acuerdo a la reacción 5.1 y puede precipitar dentro del protocolo ESS1 de manera *in situ* en función del pH de la solución de acuerdo a la reacción 5.2.



y de acuerdo al pH de extracción empleado podría estabilizarse en solución antes de su precipitación. Lo anterior debido a las especies predominantes de arsénico soluble dentro del sistema como puede observarse en diagrama Eh-pH para arsénico (Figura 5.10).

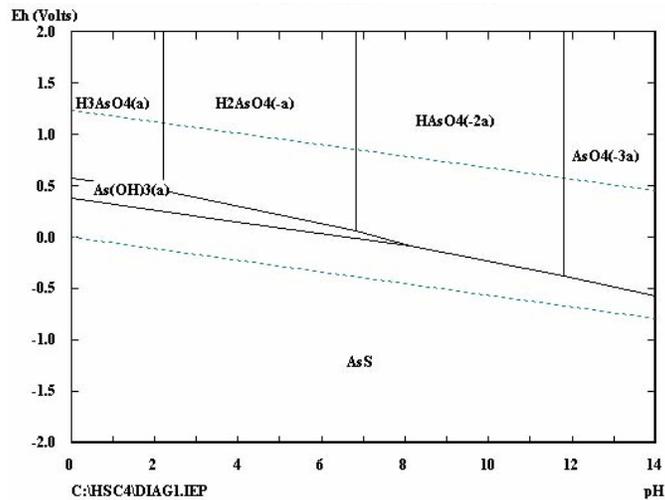


Figura 5.10. Diagrama de Eh-pH para el sistema As-S-H₂O, para una concentración de 1 mol. T=25°C.

En este suelo se cuantificaron valores de pH neutro (6.93 ± 0.1 , 7.05 ± 0.1 y 7.03 ± 0.06 para las fracciones B, C y D respectivamente), y considerando la Figura 5.10, es posible asumir que la presencia As en la fase acuosa se encuentre en forma de HAsO_4^{2-} dentro de un intervalo de pH de 6.8 a 11.9, con la consiguiente formación posterior de CaHAsO_4 como consecuencia de la presencia de Ca y la reducción de la concentración de arsénico de la fracción intercambiable, que precipita como arsenato de calcio. ($k_{ps} = 6.8 \times 10^{-19}$).

Por otro lado, se observa en la Figura 5.9 que el porcentaje de As movilizado asociado a carbonatos fue de 1.52, 1.75 y 1.2% para B, C y D respectivamente, con respecto a la digestión total. Además, el As movilizado, asociado a los OFM varía de 3.36, 2.45 y 1.9% en B, C y D respecto a la concentración total. En particular, se observa que por variaciones de pH local es posible movilizar el 2.6% de As asociado a las fracciones CA e INT. En la Figura 5.9 se observa que el 31, 23 y 25% en B, C y D; del As se encuentra

la fracción MOS, probablemente como FeAsS, mismo que puede ser movilizado mediante procesos de oxidación. Además, se observa que en D se moviliza el 25% de As, siendo la concentración en esta fracción granulométrica el doble que en C y el triple de B. Finalmente, la concentración de As asociado a la fracción residual aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula. Lo anterior puede ser atribuido al remanente de fases de sulfuros metálicos conteniendo As concentradas en tamaños de partículas finos, que no fueron liberados en la etapa de extracción anterior por encontrarse el extractante como reactivo limitante o por que el material se encuentre en forma refractaria, siendo solamente accesible a partir de la destrucción de la fracción RES.

5.7.3. Cadmio

La movilidad de Cd por el protocolo de ESS1, en SR, se presenta en la Figura 5.11. Se observa que la fracción movilizada con agua desionizada, en los tres tamaños de partícula, es despreciable. El Cd movilizado por intercambio catiónico del total cuantificado por digestión, correspondió al 10.8, 9.9 y 7.5% para B, C y D respectivamente. El porcentaje de Cd asociado a la fracción carbonatada se incrementó en relación a la disminución del tamaño de partícula a 7.8% y 8.3% en B y C; y por el contrario en D se observó una disminución hasta del 6.2%. La movilidad de Cd asociada a la fracción de MOS correspondió al 9.3, 8.3 y 6.2% para B, C y D respectivamente. Sin embargo, el análisis estadístico efectuado sobre las concentraciones móviles cuantificadas en cada etapa de extracción ESS1 (Tabla 5.11) en SR, indica que la movilidad de Cd no depende del tamaño de partícula en las fases INT, CA, OFM, MOS y RES ($P > 0.05$). Pero si se observan diferencias significativas de la fracción INT con respecto a la granulometría, lo cual indica que la fracción INT de Cd es proporcional al tamaño de partícula.

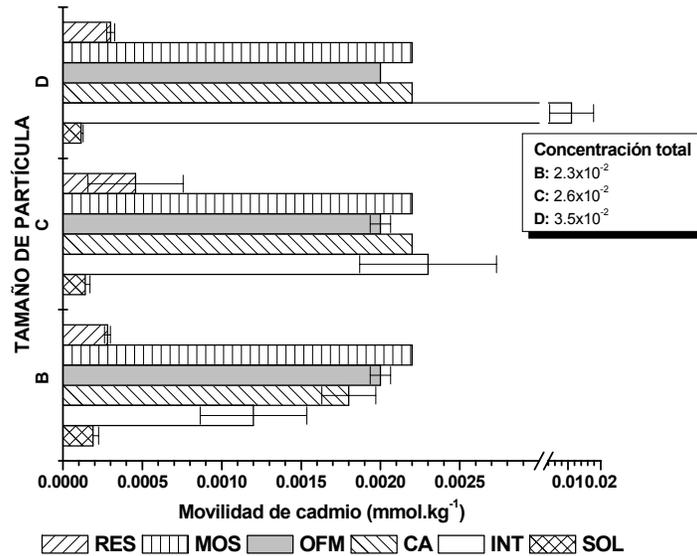


Figura 5.11. Distribución de la concentración móvil de Cd (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

Tabla 5.11. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de cadmio analizada en ESS1

SUELO	INT	CA	OFM	MOS	RES
SR	0.00014	0.8697	0.5419	0.5411	0.4765
SC	0.00003	0.00030	0.00003	0.0073	0.00709

Por lo que en SR, puede considerarse que las distribuciones porcentuales de Cd en base al tamaño de partícula son las siguientes:

$$\text{SRB: Cd(MOS)} > \text{Cd(OFM)} > \text{Cd(CA)} > \text{Cd(INT)} > \text{(RES)}$$

$$\text{SRC y SRD: Cd(INT)} > \text{Cd(CA)} = \text{Cd(MOS)} > \text{Cd(OFM)} > \text{(RES)}$$

En general el análisis estadístico efectuado sobre las concentraciones móviles cuantificadas en cada etapa de extracción ESS1 (Tabla 5.11) en SC, indica que la movilidad de Cd depende del tamaño de partícula en las fases INT, CA, OFM, MOS y

RES ($P < 0.05$). El porcentaje total de Cd que puede ser movilizado corresponde al 40.9, 45.9 y 82.2 en B, C y D respectivamente.

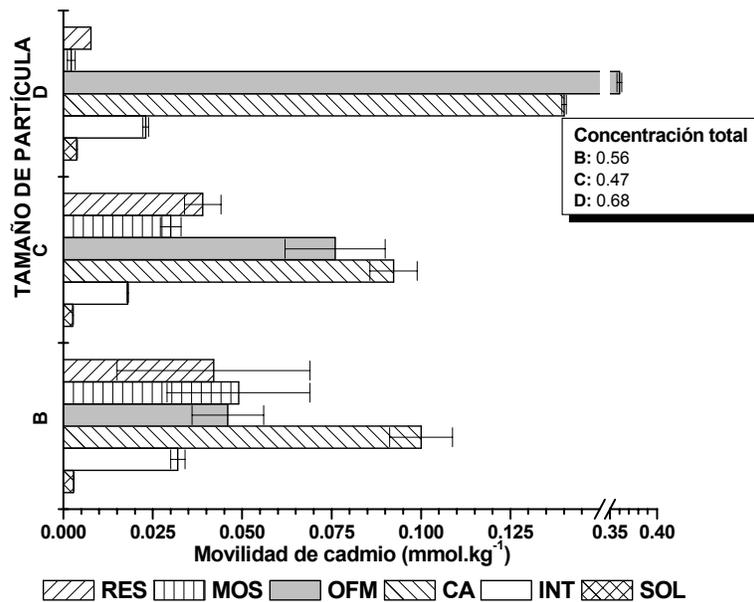


Figura 5.12. Distribución de la concentración móvil de Cd (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En particular, se observa que el porcentaje movilizado con agua desionizada en los tres tamaños de partícula es despreciable. El Cd movilizado por intercambio iónico fue de 5.8, 3.9 y 3.4% para B, C y D respectivamente con respecto al Cd total cuantificado por digestión total. El porcentaje de Cd asociado a la fracción carbonatada se incrementa con respecto a la disminución del tamaño de partícula desde un 8 hasta un 21% en D, lo cual corresponde al análisis estadístico efectuado en esta fracción ($P < 0.05$). En Cd que se puede movilizar por variaciones de pH en B y C es del 23%, y del 25% en D. En la fracción de OFM se observa que la movilidad de Cd sigue el mismo comportamiento presentado en la fracción CA, el cual se incrementa en relación a la disminución del tamaño de partícula (8.2, 16 y 53%) en las fracciones B, C y D respectivamente.

La movilidad de Cd que es asociada a la fracción de MOS, disminuye en relación a la disminución del tamaño de partícula, presentando diferencias significativas con respecto a la distribución granulométrica y que corresponden a 8.8, 6.2 y 3.2% para B, C y D respectivamente. De acuerdo al análisis anterior se puede considerar que la distribución porcentual de Cd en función del tamaño de partícula, es la siguiente:

SCB: Cd(CA)>Cd(MOS)>Cd(OFM)>Cd(RES)>Cd(INT)

SCC: Cd(CA)>Cd(OFM)>Cd(RES)>Cd(MOS)>Cd(INT)

SCD: Cd(OFM)>>Cd(CA)>>Cd(INT)>Cd(RES)>Cd(MOS)

Se observa que la mayor disponibilidad de Cd se presenta en las fases de CA y OFM, lo que indica que con variaciones de pH, este elemento puede pasar a solución y unirse a moléculas de ácidos orgánicos de bajo peso molecular y posteriormente ser acumulado en la planta. El principal efecto que se presenta en plantas con presencia de Cd es la alteración de la actividad enzimática, inhibición de la fotosíntesis, respiración y alteración en la permeabilidad de la membrana celular, sin embargo se ha reportado que el Zn puede llegar a reducir la respuesta de Cd (Kabata-Pendias 2001).

5.7.4. Zinc

La movilidad de Zn evaluada por el protocolo de ESS1 en SR, se presenta en la Figura 5.13. Se observa que el porcentaje movilizado con agua desionizada en los tres tamaños de partícula es despreciable. El Zn movilizado por intercambio catiónico correspondió al 0.7, 0.4 y 0.5% para B, C y D respectivamente del Zn total cuantificado por digestión total. El porcentaje de Zn unido a la fracción carbonatada correspondió al 2.1, 1.3 y 1.6% en B, C y D. En la fracción de OFM se observa que la movilidad de Zn disminuyó en relación a la disminución del tamaño de partícula (8.7 en B y 2.1% para C y D). La movilidad de Zn asociada a la fracción de MOS, correspondió al 2.7, 2.2 y 2.8% para B, C y D respectivamente y finalmente asociado a la fracción residual el Zn se encontró del 7.8, 5.9 y 6.3% de Zn en B, C y D respectivamente.

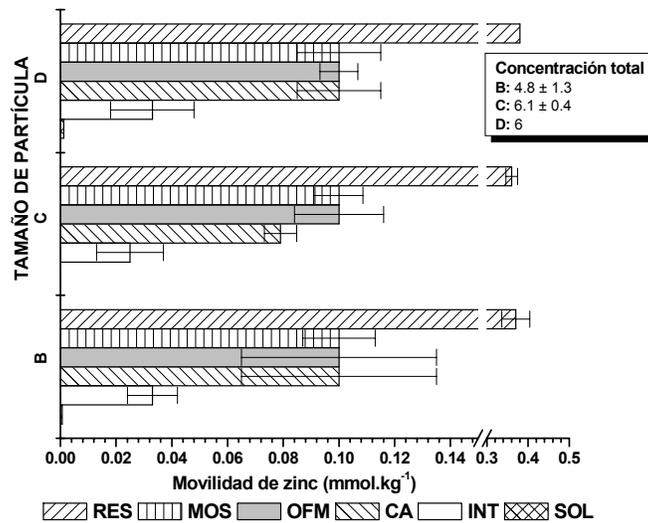


Figura 5.13. Distribución de la concentración móvil de Zn (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En general se observa que en este suelo la movilidad de Zn se encuentra limitada, presentándose la mayor proporción en la fracción RES. El análisis estadístico efectuado sobre las concentraciones móviles cuantificadas en cada etapa de extracción ESS1 (Tabla 5.12) en SR, indica que la movilidad de Zn no depende del tamaño de partícula en las fases INT, OFM, MOS y RES al encontrarse una $P > 0.05$. Sin embargo, para el caso de la fracción CA, esta parece ser función del tamaño de partícula aunque el resultado obtenido para P es muy próximo a $P = 0.05$. Por lo anterior, en SR puede considerarse que la distribución porcentual de Zn en los tres tamaños de partícula es la siguiente:

$$\text{Zn}(\text{RES}) > \text{Zn}(\text{MOS}) = \text{Zn}(\text{OFM}) = \text{Zn}(\text{CA}) > \text{Zn}(\text{INT})$$

En base a la concentración móvil de Zn en SC, (Figura 5.14) se observa que la distribución es dependiente de la granulometría con respecto a las fracciones INT, CA y

OFM encontrándose una $P < 0.05$, lo cual contrasta con los resultados obtenidos para las fracciones MOS y RES (Tabla 5.12).

Tabla 5.12. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de zinc analizada en ESS1

SUELO	INT	CA	OFM	MOS	RES
SR	0.6104	0.04044	0.9606	0.7118	0.5630
SC	0.03938	0.0.00065	0.00363	0.1745	0.07068

En particular se observó que el porcentaje movilizado con agua desionizada, en los tres tamaños de partícula, es despreciable (0.3 en B y 0.5 en C y D). El Zn movilizado de la fracción INT correspondió al 1.3, 1.4 y 1.5% para B, C y D respectivamente del Zn total cuantificado por digestión total. El porcentaje de Zn movilizado unido a la fracción CA se incrementa en relación a la disminución del tamaño de partícula 20.9, 22.2 y 30% en B, C y D respectivamente, lo cual refleja su dependencia al tamaño de partícula.

En conclusión, el Zn que se puede movilizar por variaciones de pH es del 22.2, 23.6 y 31.5% en las fracciones B, C y D respectivamente. La fracción de Zn asociada a OFM que puede ser movilizado por procesos de reducción presentó una movilidad del 18, 24 y 37% en B, C y D, donde se observa su dependencia a la distribución granulométrica. La movilidad de Zn que es asociado a la fracción de MOS, se mantiene entre el 13 y 14% para B, C y D, por lo que no presentó diferencias respecto a la distribución granulométrica. En general se observa que el Zn móvil correspondió al 54.3, 62.9 y 83.6% en los tamaños de partícula B, C y D respectivamente considerando las fracciones INT, CA, OFM y MOS.

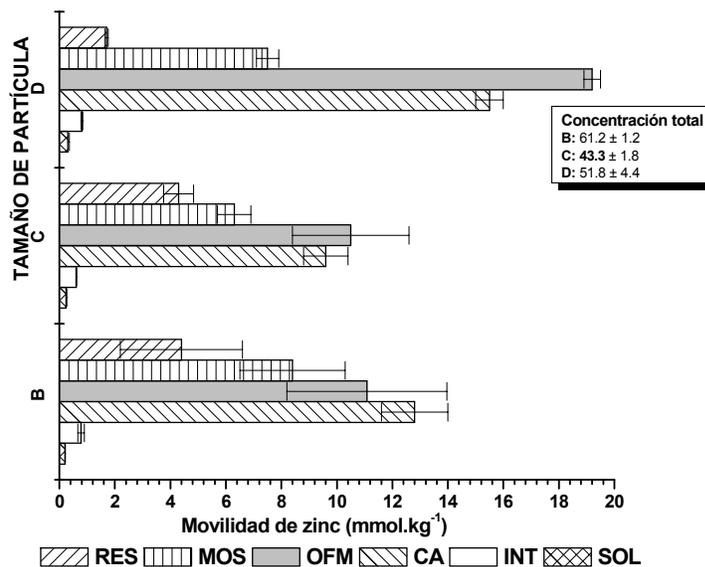


Figura 5.14. Distribución de la concentración móvil de Zn (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

El Zn favorece la movilidad de Cd dado que las arcillas y materia orgánica presentan preferencias de adsorción por Zn, dejando libre al Cd (Kabata Pendias 2001). En este caso, la distribución porcentual de Zn en los tres tamaños de partícula es la siguiente:

$$\text{SCB: Zn(CA)} > \text{Zn(OFM)} > \text{Zn(MOS)} > \text{Zn(RES)} > \text{Zn(INT)}$$

$$\text{SCC y SCD: Zn(OFM)} > \text{Zn(CA)} > \text{Zn(MOS)} > \text{Zn(RES)} > \text{Zn(INT)}$$

5.7.5. Cobre

La movilidad de Cu evaluada por el protocolo de ESS1 en SR, se presenta en la Figura 5.15. El Cu movilizado por intercambio catiónico correspondió al 1.7, 1.2 y 1% para B, C y D respectivamente. El porcentaje de Cu unido a la fracción carbonatada correspondió al 2.1, 1.3 y 1.1% en B, C y D. Asociado a la fase de OFM se observa que la movilidad de Zn disminuyó hasta el 0.6 en B y C, y 0.7% en D. La movilidad de Cu asociada a la fracción de MOS, correspondió al 3.7, 3 y 3.45% en B, C y D respectivamente. Asociado

a la fracción residual se encontró el 9.9, 8.1 y 7.6% de Cu en las fracciones granulométricas B, C y D respectivamente.

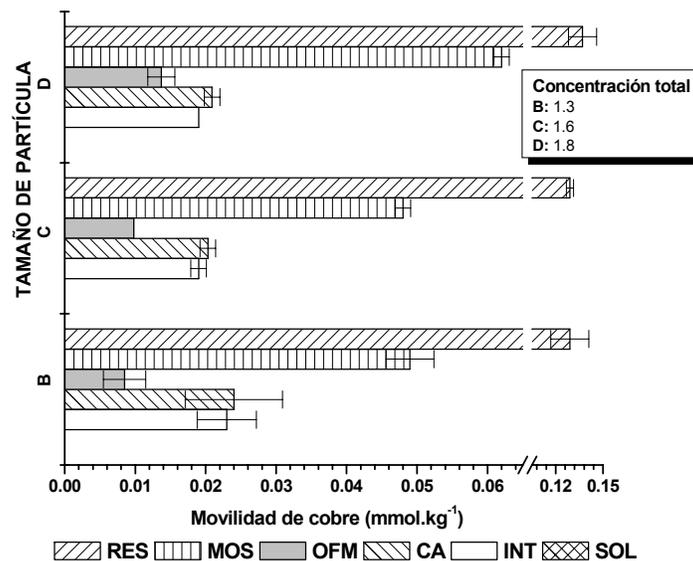


Figura 5.15. Distribución de la concentración móvil de Cu (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

El análisis estadístico efectuado sobre las concentraciones móviles cuantificadas en cada etapa de extracción ESS1 (Tabla 5.13) en SR, indica que la movilidad de Cu no depende del tamaño de partícula en las fracciones INT, CA, OFM y RES ($P > 0.05$). Sin embargo, para el caso de la fase MOS, la movilidad si depende de la distribución granulométrica. Por lo anterior, en SR puede considerarse que la distribución porcentual de Cu en los tres tamaños de partícula es la siguiente:

$$\text{SRB: Cu(RES)} \gg \text{Cu(MOS)} > \text{Cu(OFM)} > \text{Cu(CA)} > \text{Cu(INT)}$$

$$\text{SRC y CRD: Cu(RES)} \gg \text{Cu(MOS)} > \text{Cu(CA)} > \text{Cu(INT)} > \text{Cu(OFM)}$$

La Figura 5.16 presenta la distribución de la concentración de Cu en las diversas fases minerales de SC. En ella se observa una dependencia granulométrica asociada a las

fracciones INT, OFM, MOS y RES, ($P < 0.05$), no así en el caso del Cu asociado a la fracción CA (Tabla 5.13). Sin embargo, los resultados observados en las fracciones INT y OFM, estén relacionados a la baja concentración de Cu en estas fracciones. Las diferencias encontradas en MOS indican que este elemento se concentra en las fracciones granulométricas mayores, por lo que se podría asociar más a fases orgánicas que a sulfuros minerales. Lo anterior debido a que estos últimos se concentran en tamaños de partícula más finos.

Tabla 5.13. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de cobre analizada en ESS1

SUELO	INT	CA	OFM	MOS	RES
SR	0.1904	0.4940	0.1904	0.00038	0.8177
SC	0.00036	0.2308	0.0078	0.00264	0.00493

En particular se observa que el porcentaje movilizado con agua desionizada en los tres tamaños de partícula es despreciable (0.05, 0.03 y 0.06 en B, c y D respectivamente). El Cu movilizado por intercambio iónico correspondió al 0.34, 0.16 y 0.31% para B, C y D respectivamente. El porcentaje de Cu movilizado unido a la fracción CA fue del 7% en los tamaños de partícula B y C, presentando un incremento en D hasta el 17%, lo cual refleja su dependencia al tamaño de partícula. Además, el Cu que se puede movilizar por variaciones de pH asociado a CA es del 8.3, 7.3 y 3.8% en las fracciones B, C y D respectivamente. La fracción de Cu asociada a OFM que puede ser movilizado por procesos de reducción presentó una movilidad del 0.7 en B y C, y 3% y D, donde se observa su dependencia a la distribución granulométrica. La movilidad de Cu que es asociado a la fracción de MOS, correspondió al 46.6, 27.5 y 36.4% para B, C y D, y el análisis estadístico indica diferencias significativas con respecto a la distribución granulométrica.

En general, se observa que el Cu que se puede movilizar de SC, correspondió al 55.6, 35.6 y 56.7% en los tamaños de partícula B, C y D respectivamente. En este caso, la distribución porcentual de Cu en los tres tamaños de partícula es la siguiente:

SCB y SCC: Cu(MOS)>Cu(RES)>Cu(CA)>Cu(OFM)
 SCD: Cu(MOS)>Cu(RES)=Cu(CA)>Cu(OFM)

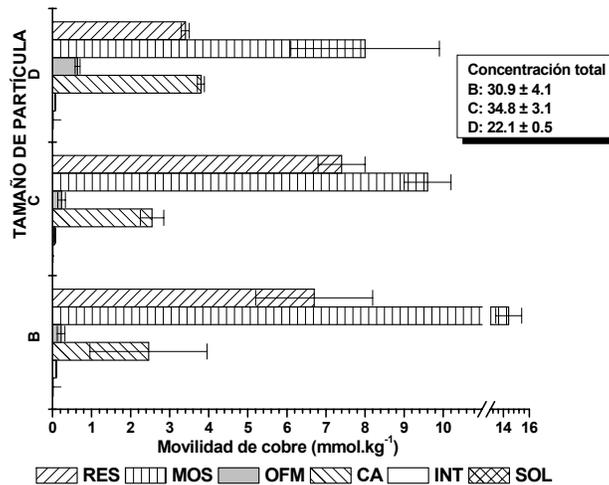


Figura 5.16. Distribución de la concentración móvil de Cu (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

5.7.6. Calcio

La movilidad de Ca evaluada por el protocolo de ESS1 en SR, se presenta en la Figura 5.17. El Ca movilizado por intercambio catiónico correspondió al 3, 2.7 y 2.6% para B, C y D respectivamente. El porcentaje de Ca unido a la fracción carbonatada correspondió al 25.6, 21 y 19.2% en B, C y D. El Ca que se puede movilizar por cambios de pH corresponde al 28.8, 24 y 22% misma que se asocia a calcita (CaCO_3). Asociado a la fase de OFM se observa que la movilidad de Ca correspondió hasta al 7.5, 8.9 y 9.4% en B, C y D respectivamente. La fracción móvil de Ca asociada a la fracción de MOS, correspondió al 1.4, 1.2 y 1.3% en B, C y D. Asociado a la fracción residual se encontró el 9.9, 8.1 y 7.6% de Ca en las fracciones granulométricas B, C y D respectivamente. El análisis estadístico efectuado sobre las concentraciones de Ca cuantificadas en cada

etapa de extracción ESS1 (Tabla 5.14) en SR, indica que la movilidad de Ca no depende del tamaño de partícula en de ninguna fase mineral ($P>0.05$). Por lo anterior, en SR puede considerarse que la distribución porcentual de Ca en los tres tamaños de partícula es la siguiente:

$$\text{Ca(CA)} > \text{Ca (OFM)} > \text{Ca (INT)} > \text{Ca (MOS)}$$

Tabla 5.14. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de calcio analizada en ESS1

SUELO	INT	CA	OFM	MOS	RES
SR	0.1557	0.6330	0.00091	0.1141	0.7076
SC	0.000001	0.3372	0.191231	0.0714	0.0001

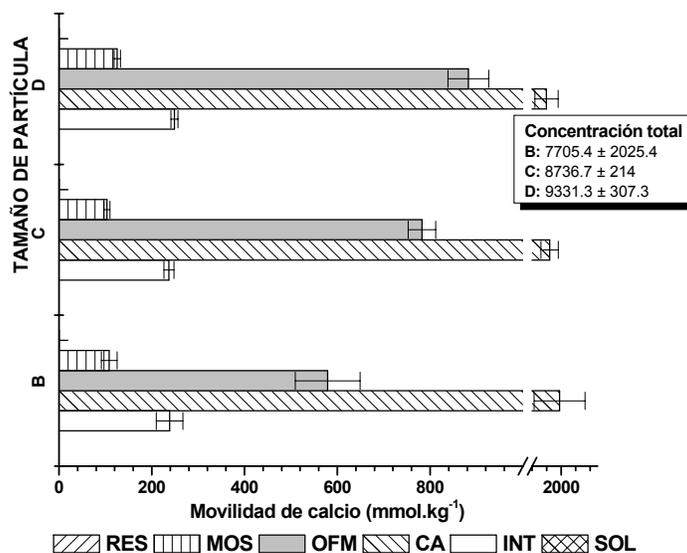


Figura 5.17. Distribución de la concentración móvil de Ca (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En el suelo SC, la distribución porcentual de movilidad de Ca, (Figura 5.18) se observa una dependencia granulométrica en la distribución con respecto a las fracciones INT y RES ($P<0.05$) no así en el caso del CA, OFM y MOS (Tabla 5.14). El porcentaje

movilizado con agua desionizada correspondió al 3.8, 2.9 y 3.4% en B, C y D respectivamente de la concentración total de Ca determinada por digestión total.

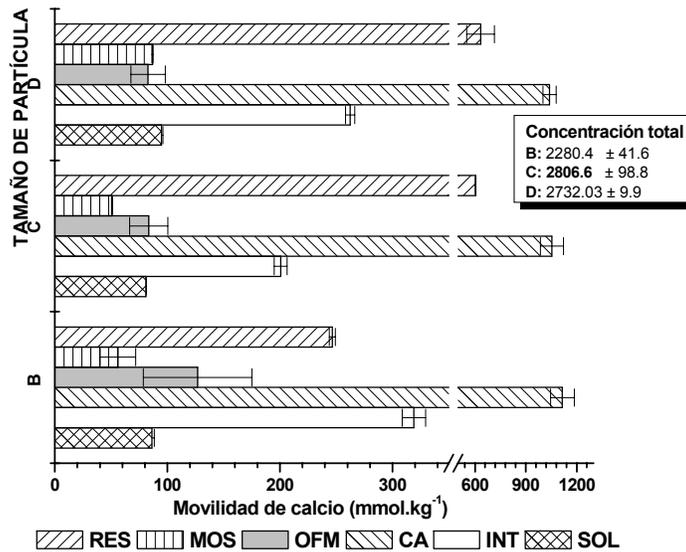
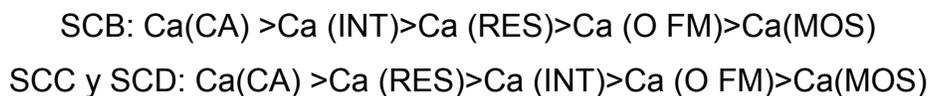


Figura 5.18. Distribución de la concentración móvil de Ca (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS1, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

Además se observa que el Ca movilizado por variaciones de pH asociado a las fracciones INT y CA es del 62.8, 44.6 y 47.6% en las fracciones B, C y D respectivamente. La fracción de Ca asociada a OFM que puede ser movilizado por procesos de reducción presentó una movilidad del 5.6, 2.6 y 3% para B, C y D. La movilidad de Ca que es asociado a la fracción de MOS, correspondió al 2.4, 1.8 y 3.1% para B, C y D. En general, se observa que el Ca que se puede movilizar de SC, corresponde al 74.6, 52.3 y 57.7% en los tamaños de partícula B, C y D respectivamente. En este caso, la distribución porcentual de Ca en los tres tamaños de partícula es la siguiente:



5.8. Bioaccesibilidad de EPT y elementos mayores por ácidos orgánicos.

El análisis de la movilidad de EPT en presencia de una solución sintética de ácidos orgánicos, que simula la actividad de especies vegetales, se llevó a cabo considerando la composición reportada de la caracterización del exudado de raíces de trigo (Cielniski, 2001). En este caso, la movilidad de los cationes se lleva a cabo mediante la formación de complejos orgánicos, mismos que dependen de las propiedades de disociación y cantidad de grupos carboxilos presentes en los ácidos orgánicos. En el caso de la movilidad de As, se propone que la extracción es favorecida por la formación de complejos solubles entre los ácidos orgánicos-Ca-As, sin embargo esto no ha sido demostrado y podría considerarse como una de las perspectivas del presente trabajo de investigación.

5.8.1. Bioaccesibilidad en SR

En SR la distribución de EPT presenta el perfil de movilidad siguiente, en los tamaños de partícula C y D el $As > Cd > Pb$. En la Tabla 5.15 se presenta la distribución de movilidad de EPT en presencia de ácidos orgánicos. El porcentaje de movilidad fue calculado considerando la concentración total de EPT con respecto a la concentración obtenida de la extracción con la solución sintética de ácidos orgánicos (Anexo I).

La distribución de As que se moviliza en presencia de ácidos orgánicos en los tres tamaños de partícula analizados es similar (del 13 al 16%). La movilidad de As presenta un perfil de concentración que disminuye de forma directa a la disminución del tamaño de partícula ($P < 0.05$).

El porcentaje de movilidad de Cd fue mayor en el tamaño de partícula C (1.5%). En los tamaños de partícula B y D, la fracción móvil de Cd disminuye hasta el 0.5 y 0.8%

respectivamente. Por otra parte, se observa que el porcentaje de Pb en C y D es la misma (0.07%). En el tamaño de partícula B, la movilidad fue del 0.04%.

Tabla 5.15. Promedio de la concentración total (mmol.kg⁻¹) en SR, movilizado por la solución modelo de ácidos orgánicos.

ELEMENTO	B	C	D
Pb	2.25x10 ⁻⁰⁴	2.73x10 ⁻⁰⁴	1.7x10 ⁻⁰⁴
Cd	1.2x10 ⁻⁰⁴	4.15 x10 ⁻⁰⁴	2.8x10 ⁻⁰⁴
As	0.0052	0.0121	0.0116
Zn	0.12	0.06	0.0356
Cu	0.0117	0.0117	0.0117
Ca	217.5	149.8	157
Fe	3.73	1.21	0.8

Donde B, C y D representan los siguientes tamaños de partícula: 600 µm<B< 2 mm, 200 µm<C< 600 µm y D < 200µm).

En general, se observa que el mayor porcentaje de EPT se presenta en el tamaño de partícula C y posteriormente en D. Por lo anterior, se asume que la disminución de EPT disponible en el tamaño de partícula B, es ocasionada por la heterogeneidad de la muestra. En análisis estadístico (Tabla 5.16) refleja que la movilidad de Pb, Cd, As, Zn y Ca presenta diferencias significativas al encontrarse una P<0.05, y por lo tanto una dependencia en la extracción con respecto a la granulometría.

Tabla 5.16. Valores de P, de la prueba t-student en SR.

ELEMENTO	Pb	Cd	As	Zn	Cu	Ca	Fe
P	0.0001	0.0003	0.00015	0.00019	0.356	0.00001	0.000031

La movilidad de los elementos mayores en este suelo fue más sensible al tamaño de partícula B. Como se puede observar, en los tres tamaños de partícula, el elemento más móvil es el Ca, relacionado a la principal fase presente en los suelos de estudio como se observó anteriormente. Además se puede establecer el siguiente orden de

movilidad con respecto a la concentración total: $\text{Ca} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Cu}$, lo cual está en relación al contenido total de estos elementos.

La movilidad de zinc presenta un perfil de concentración (dentro del intervalo del 0.6 al 2%) que disminuye de forma directa con la disminución del tamaño de partícula. El porcentaje de Cu movilizado es similar para los tres tamaños de partícula (0.6 a 0.9%), encontrándose una $P > 0.05$ (Tabla 5.16). Por otra parte, el porcentaje de Ca movilizado en C y D fue similar, sin embargo en B se incrementa 1.5 veces. Estos resultados indican que el Ca movilizado por ácidos orgánicos es más accesible en partículas menos densas del suelo, o con una mayor granulometría probablemente relacionado al tamaño molecular de los iones en solución del extractante.

5.8.2. Bioaccesibilidad en SC

En el suelo de deposición de jales, la distribución de As, Cd y Pb presenta el siguiente orden de bioaccesibilidad $\text{As} > \text{Cd} > \text{Pb}$. En la Figura 5.19-a, se presenta la distribución de movilidad de estos elementos en presencia de ácidos orgánicos. El porcentaje de As movilizado presenta un perfil de concentración que disminuye de forma directa a la disminución del tamaño de partícula. Estos resultados sugieren que la movilidad de As se llevó a cabo mediante la formación de complejos solubles formados por ácidos orgánicos-Ca-As.

El porcentaje movilizado de Pb por ácidos orgánicos fue mayor en C y disminuyendo en B y D. En este caso, es posible suponer que en B, el Pb cuantificado podría provenir de organocomplejos de Pb o de fases carbonatadas. Se observa que el porcentaje de Pb movilizado por ácidos orgánicos en este suelo, es aproximadamente 20 veces mayor que el cuantificado en SR. Por otra parte, el Cd movilizado sigue el mismo comportamiento presentado por el Pb. La movilidad en B y D es cercana al 7%, sin embargo en C, el porcentaje se incrementa hasta el 13%. Finalmente, se observa que la

movilidad de Cd en este suelo, es aproximadamente 10 veces mayor que la cuantificada en SR.

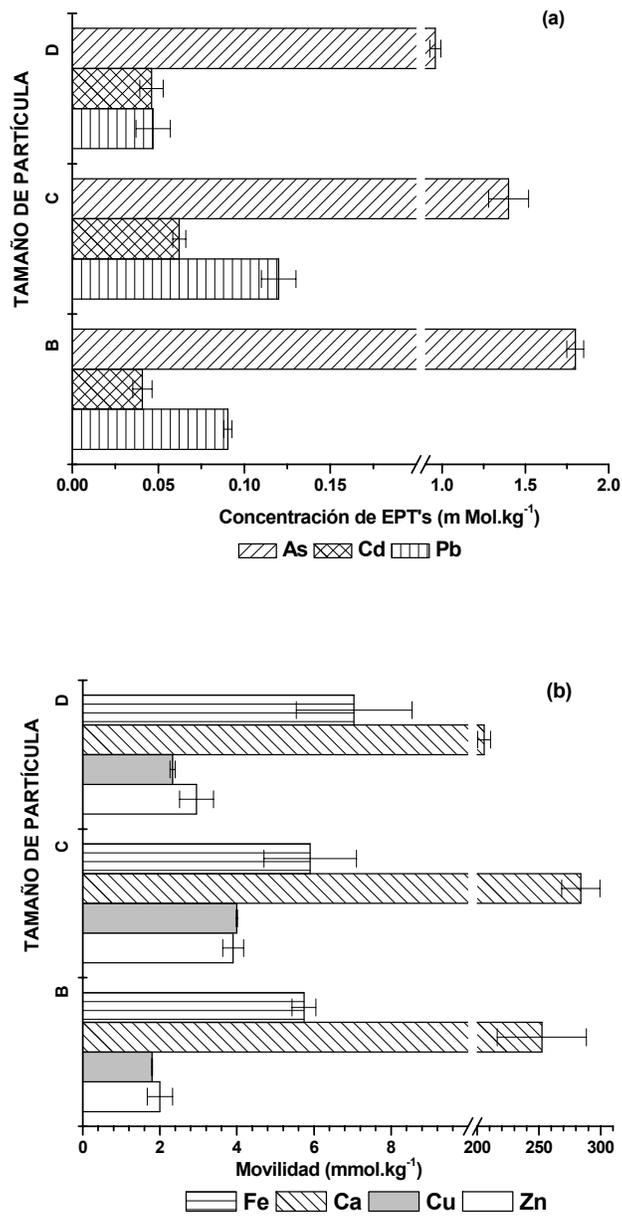


Figura 5.19. Distribución de la concentración de EPT y elementos mayores en SC, movilizados por ácidos orgánicos, como una función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En general se observa que, el mayor porcentaje de movilidad de As, Cd y Pb se presenta en el tamaño de partícula C y posteriormente en B y D.

En la Figura 5.19-b se presenta la distribución de movilidad de elementos mayores en presencia de ácidos orgánicos. Como se puede observar, en los tres tamaños de partícula, la principal movilidad esta relacionada al Ca y posteriormente al Fe. La dinámica de movilidad en este suelo es igual a la encontrada en SR, donde $Ca > Fe > Zn > Cu$.

La movilidad de Ca presentó un perfil de concentración que disminuye directamente a la disminución en el tamaño de partícula. El Ca movilizado en este suelo es aproximadamente tres veces mayor que el observado en SR. Al respecto es posible asumir que la movilidad en SC fue mayor por la presencia de fases secundarias de Ca, ausentes en SR. La concentración de Fe movilizado en SC también presenta un perfil de concentración, sin embargo las desviaciones en los tres tamaños de partícula, demuestran que no hay diferencia al encontrarse una $P > 0.05$ (Tabla 5.17). La movilidad en este suelo en B fue dos veces mayor que en SR. En C y D la movilidad de Fe en este suelo, respecto a SR fue aproximadamente 10 veces mayor.

Tabla 5.17. Valores de P, de la prueba t-student en SC.

ELEMENTO	Pb	Cd	As	Zn	Cu	Ca	Fe
P	0.00001	0.00013	0.00055	0.000021	0.00052	0.000023	0.0528

Se observa que la movilidad de zinc en este suelo para C y D es 10 veces mayor que la cuantificada en SR. El porcentaje de movilidad de Cu en este suelo, es parecido al que se presenta en SR pero la diferencia que presentan los dos suelos de estudio, en concentración, es veinte veces mayor en SC. En este caso el análisis estadístico indica diferencias significativas ($P < 0.05$) en la movilidad de todos los elementos analizados (Tabla 5.17).

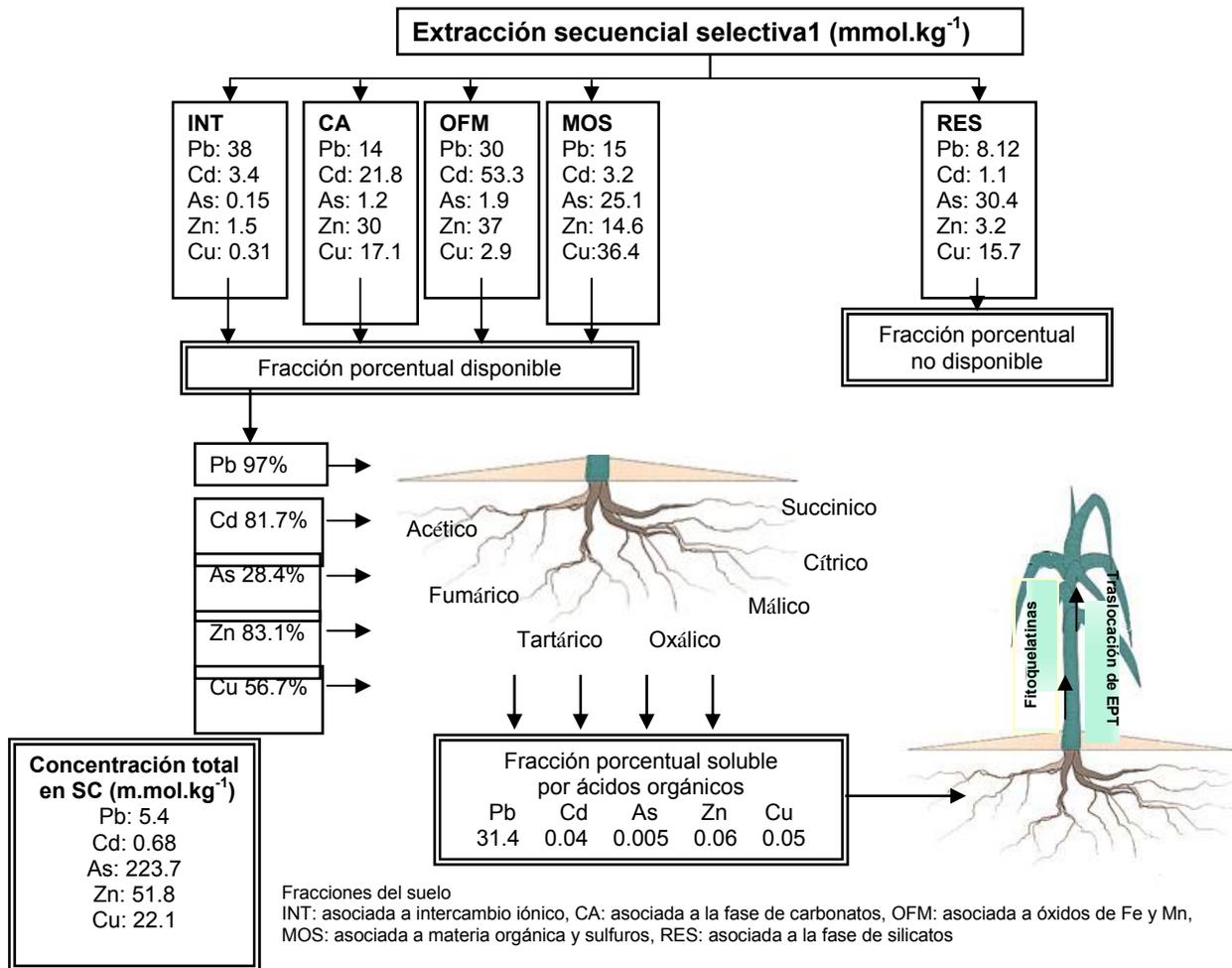


Figura 5.20. Mapa conceptual de la ESS1, donde se analiza la fracción porcentual disponible en SC, así como la biodisponible para *Viguiera dentata*.

La Figura 5.20 presenta la relación porcentual de EPT movilizados en cada fracción de la ESS1, que es considerada como la fracción movilizada que se encuentra disponible en la rizósfera de *Viguiera dentata*. Los procesos considerados en la fracción porcentual disponible son intercambio iónico, destrucción parcial de la fase carbonatada por la disminución de pH y procesos de reducción y oxidación. La fracción porcentual disponible, es asociada con los ácidos orgánicos generados en la rizósfera, para obtener la fracción porcentual bioaccesible para *Viguiera dentata*, que pueda ser biodisponible mediante la formación de fitoquelatinas para su traslocación a la planta.

En el lado derecho, se presenta la relación porcentual asociada a la fase de silicatos, que no es movilizada en la rizósfera.

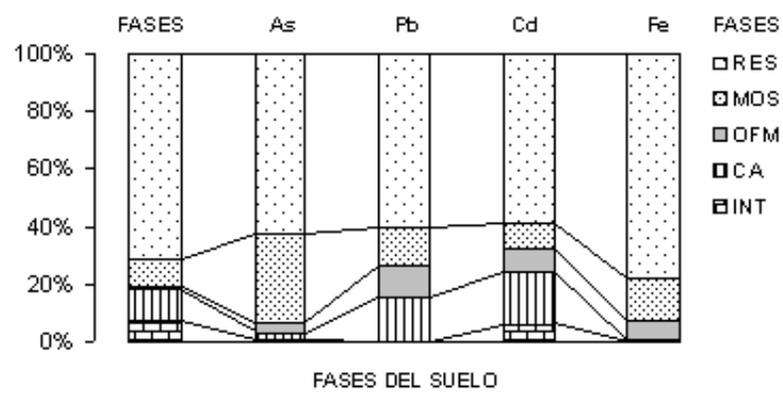
La Figura 5.21 representa el contenido de las fases reactivas de SC analizadas por ESS1, en relación al tamaño de partícula. En los tres tamaños de partícula se observa que la fase predominante es la de silicatos, seguida de la fase carbonatada y la de materia orgánica y sulfuros. En SCB y SCC, la mayor proporción de As móvil se encuentra en la fracción de MOS seguida de OFM, el Pb y Cd en la fracción CA seguida de la fracción de OFM y posteriormente de MOS. En el caso de SCD el As se encuentra principalmente en la fracción de MOS. El Pb se encuentra en la fracción de OFM, seguida de MOS y CA. El Cd se presenta preferentemente en la fracción de OFM, seguida de la fracción de CA y una pequeña parte a la fracción de MOS.

En este suelo, la distribución porcentual de las fracciones granulométricas analizadas indica que el As, Pb, Cd y Fe; se encontraron principalmente a la fracción residual, misma que no es asociada a procesos de movilidad.

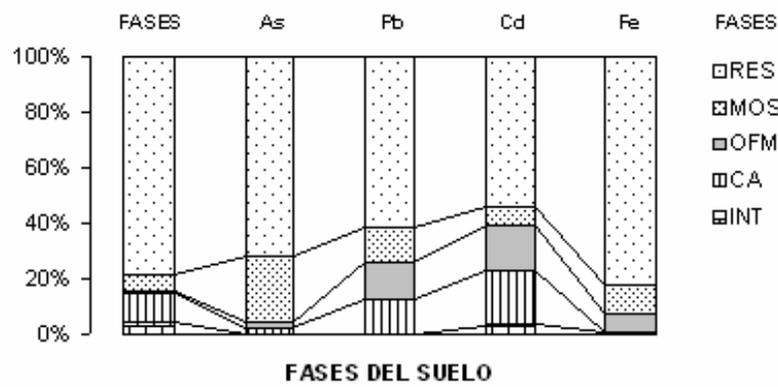
Se observó que en los tres tamaños de partícula analizados, el arsénico se encuentra principalmente asociado a fases de sulfuros, probablemente como pirita.

En las fracciones granulométricas B y C, el plomo se encontró asociado a las fracciones CA, OFM y MOS, sin embargo en D se asocia principalmente a la fracción de OFM, lo que puede asociarse a la formación de precipitados sobre partículas finas.

El cadmio presenta un comportamiento diferente ya que su movilidad se relaciona principalmente a la fracción de OFM. En el tamaño de partícula B se observa que la movilidad se relaciona a la fracción CA. En B la movilidad se asocia a las fracciones CA y MOS, sin embargo en D la movilidad asociada a OFM se incrementa seguida de la fracción CA.



a)



b)

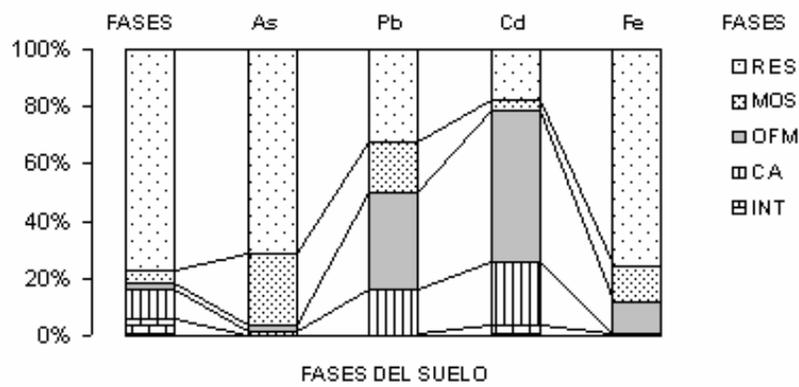


Figura 5.21. Correlación de EPT y Fe en las fases reactivas del suelo, SCB (a), SCC (b) y SCD (c).

c)

5.9. Movilidad de EPT en presencia de fosfatos (protocolo ESS2)

La movilidad de metales pesados y As fue analizado después de la destrucción de fases carbonatadas, mediante la adición de una solución de NaH_2PO_4 (1 M). La sal de fosfato fue incluida al método de extracción secuencial para movilizar As intercambiable aniónicamente.

5.9.1. Plomo

En SR, la dinámica de movilidad de Pb es similar en los tres tamaños de partícula. En la Figura 5.22, se presenta la distribución de Pb donde se observa que al incluir la sal de fosfato (después de la destrucción parcial de carbonatos), la concentración de Pb disminuye hasta el 0.1% respecto del total. El comportamiento en OFM, es similar al anterior donde la concentración disminuye hasta un porcentaje máximo del 0.1%. Asociado a MOS la proporción porcentual de Pb se incrementa a 15%. En la fracción residual la concentración en los tamaños de partícula C y D fue de 2% aproximadamente y en B del 6%. Los resultados anteriores, sugieren que el Pb se inmoviliza con la sal de fosfatos. Retomando la movilidad de Pb (Figura 5.6) con respecto a la ESS1, se observa que en OFM, es posible movilizar hasta el 7%, para los tres tamaños de partícula lo que confirma su disponibilidad y en el caso de la adición de la sal de fosfatos, se asegura su estabilización. En este caso el análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.18) en SR, muestra que el Pb, no presenta dependencia con respecto a la granulometría, y en general se encuentra principalmente asociado a la fracción de MOS, así como a la CA. En base a la concentración asociada a cada fase, se observó la siguiente distribución de Pb:

Tabla 5.18. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de plomo analizada en ESS2

SUELO	INT	CA	IA	OFM	MOS	RES
SR	0.002	0.0001	0.00015	0.001	0.0001	0.002
SC	0.0016	0.0554	0.00013	0.055	0.0567	0.0587

SR: Pb(MOS)>Pb(RES)=Pb(CA)>>Pb(O FM)=Pb(IA)>Pb(INT)

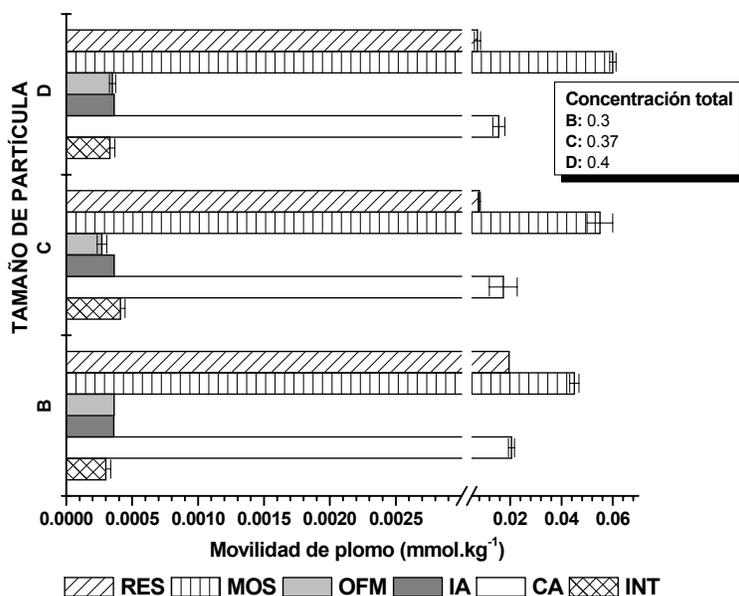


Figura 5.22. Distribución de la concentración de Pb (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En SC, la movilidad de Pb presenta la misma distribución que la analizada en SR para los tres tamaños de partícula. En la Figura 5.23, se observa que la movilidad de Pb al introducir la sal de fosfato, solamente representa el 0.4% en los tres tamaños de partícula. Lo anterior indica que en presencia de la sal de fosfato, el Pb es inmovilizado en forma de precipitados. En este caso, es posible utilizar fosfatos como medida de estabilización de Pb en suelos con altas concentraciones, sin embargo es necesario establecer el comportamiento de otros elementos como el As, que es movilizado con este tratamiento (ver Sección 5.9.2).

El análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.18) en SC, muestra que el Pb, presenta dependencia con respecto a la granulometría con respecto a las fracciones CA, OFM y MOS. En general, el Pb se encuentra principalmente asociado a la fracción de MOS y

RES, probablemente como sulfuros en el primer caso y como precipitados de fosfato en el segundo, mas la fracción correspondiente a la matriz de silicatos.

En base a la concentración asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

SC: Pb(MOS)>Pb(RES)>>Pb(CA)>Pb(O FM)>Pb(IA)>Pb(INT)

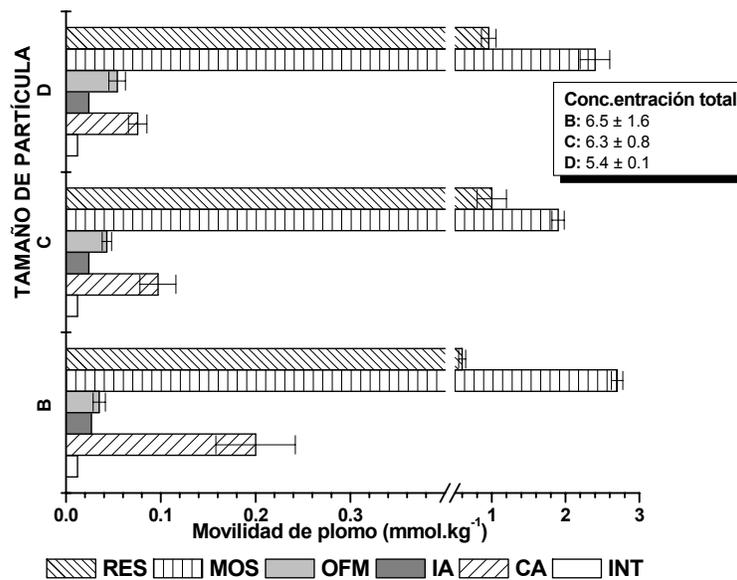


Figura 5.23. Distribución de la disponibilidad de Pb (mmol.kg⁻¹) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

La movilidad de Pb asociada a OFM, disminuyó hasta el 1% después de la extracción con fosfatos. Por otra parte, se observó la cantidad de Pb asociado a MOS fue aproximadamente del 45% para los tres tamaños de partícula. En la fracción residual del suelo, se observa que la concentración de Pb en C y D disminuye hasta el 15% aproximadamente, y en B solamente se movilizó el 9%. En resumen, el Pb es movilizadado de la fracción de OFM mediante procesos de reducción (análisis de ESS1, Figura 5.7) y en presencia de fosfatos es estabilizado por lo cual este comportamiento

sugiere la formación de precipitados de PbHPO_4 , lo que limita la disponibilidad de Pb en las etapas de extracciones secuencial siguientes. Kabata-Pendias (2001) indica que la solubilidad de Pb puede disminuir en forma de precipitados de hidróxidos o fosfatos, como piromorfita $\text{Pb}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$, encontrada en la rizósfera de pasto. Los resultados anteriores reflejan la inmovilización de Pb con la sal de fosfatos y su estabilización en la fracción de OFM.

5.9.2. Arsénico

En el suelo de referencia, se observa que el comportamiento de movilidad de As es similar para los tres tamaños de partícula. En la Figura 5.24, se aprecia que al introducir la sal de fosfato a la extracción, se recupera en la solución hasta un 70% de As. Por lo anterior podemos asumir una posible movilidad de As mediante intercambio aniónico de HPO_4^{2-} por HAsO_4^{2-} . Asociado a OFM, después de la adición de fosfato, solamente se encuentra un porcentaje de As entre el 8 al 12%. En MOS el porcentaje de As movilizado aumenta de forma directa a la disminución del tamaño de partícula (dentro del intervalo del 4 al 10%). En la fracción residual se presenta más del 30% de As. En relación a la movilidad de As cuantificada por ESS1 (Figura 5.8), es posible asumir la movilidad y estabilidad de este elemento por intercambio iónico, esto puede explicarse por la disminución de la fracción de OFM y también de MOS.

En este caso el análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.19) en SR, muestra que el As, presenta dependencia con respecto a la granulometría, y en general es posible movilizarlo por intercambio aniónico. En base a la concentración asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

SRB y SRC: $\text{As(IA)} > \text{As(RES)} >> \text{As(OFM)} > \text{As(CA)} > \text{As(MO+S)} > \text{As(INT)}$

SRD: $\text{As(IA)} > \text{As(RES)} >> \text{As(OFM)} > \text{As(MO+S)} > \text{As(CA)} > \text{As(INT)}$

Tabla 5.19. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de arsénico analizada en ESS2

SUELO	INT	CA	IA	OFM	MOS	RES
SR	0.055	0.0567	0.0599	0.0678	0.078	0.00156
SC	0.00156	0.0568	0.0599	0.068	0.0578	0.0598

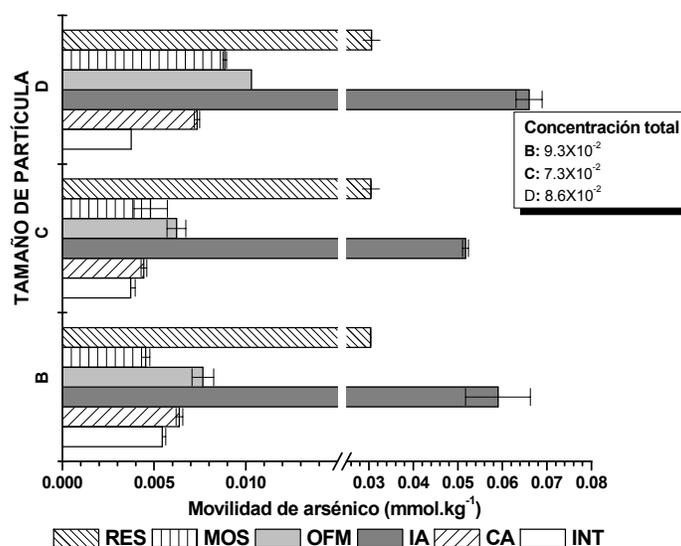


Figura 5.24. Distribución de la concentración de As (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En SC (Figura 5.25) la presencia de fosfato movilizó el 10, 9 y 6% de As respecto al total en los tamaños de partícula B, C y D respectivamente. El intercambio aniónico mencionado, se lleva a cabo por causa de la similitud que presenta la química del ión fosfato (HPO_4^{2-}) en relación a la del ión arsenato (HAsO_4^{2-}), por lo que este último puede ser fácilmente movilizadado. Es posible mantener en solución un máximo del 10% de As, respecto a la concentración total, en SCB y hasta el 5% en SCD. En OFM se encontró solamente la movilidad de As del 1 al 2%. Se observa que el As es removido en procesos de oxidación de MOS, es del 40 al 60% respecto a la concentración total. El análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.19) en SC, muestra que el As presenta dependencia con respecto a la granulometría, y se encuentra asociado principalmente a

la fracción de MOS. En base a la concentración asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

SCB y SCC: As(MOS)>>As(CA)>As(IA)>As(RES)>As(OFM)>As(INT)

SCD: As(MOS)>As(RES)>As(IA)>As(CA)>As(OFM)>As(INT)

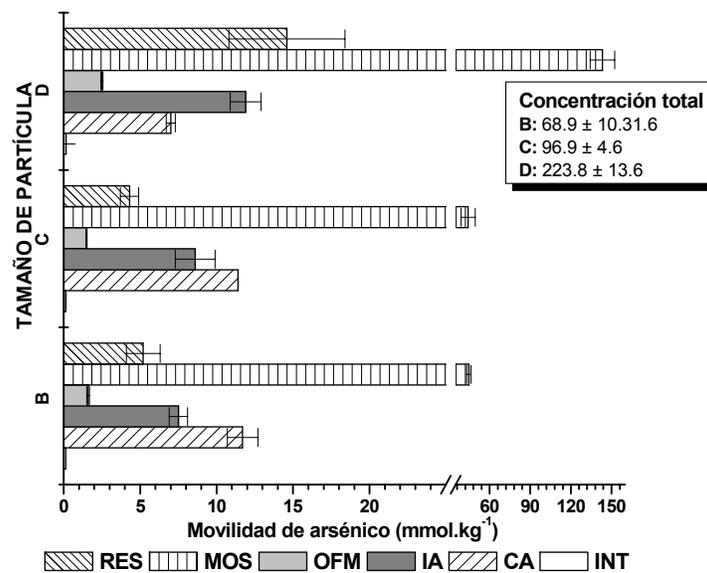


Figura 5.25. Distribución de la concentración de As (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

Los resultados anteriores sugieren la movilidad de As desde la fracción de MOS, principalmente proveniente de sulfuros minerales (Figura 5.24). Retomando la ESS1 (Figura 5.9), es posible confirmar el comportamiento mencionado anteriormente, al encontrar únicamente móvil un máximo del 3%. Sin embargo, la movilidad del As es limitada por su adsorción en especies de OFM y materia orgánica dentro del intervalo de pH de 7 a 9 unidades.

5.9.3. Cadmio

En el suelo de referencia, en los tres tamaños de partícula, se observa una misma tendencia en el porcentaje de Cd movilizado (Figura 5.26). Con la adición de sal de fosfato, se movilizó el 11, 8 y 5% de Cd en los tamaños de partícula B, C y D respecto a la concentración total. En OFM el porcentaje móvil de Cd se presentó en el 2% para los tres tamaños de partícula y unido a MOS el 18, 16 y 12% en B, C y D respecto a la concentración total de cada una. En la fracción residual se moviliza el 18, 6 y 12% de Cd respecto a la concentración total. Los resultados indican que este elemento es fácilmente movilizado por fosfatos y que además, es estabilizado ya que la concentración asociada a OFM decrece sustancialmente y la RES se incrementa de manera inversa a lo observado en la ESS1 de Cd (Figura 5.11).

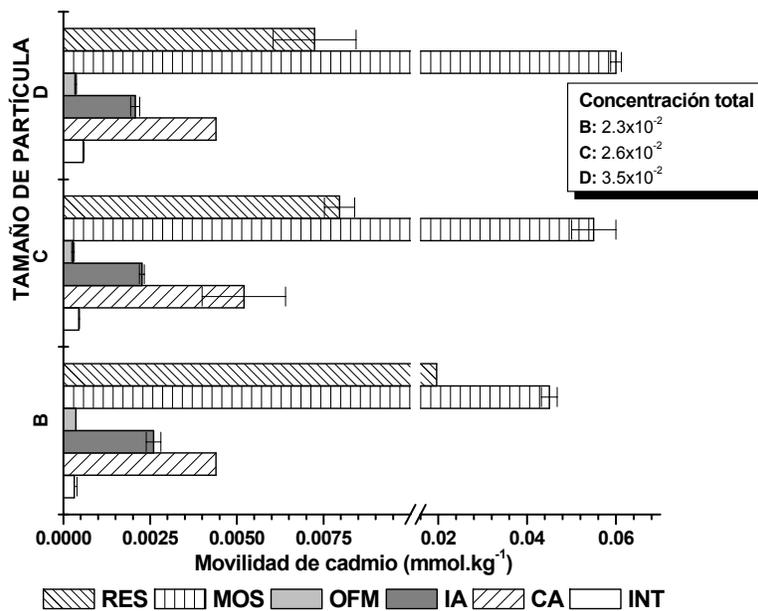


Figura 5.26. Distribución de la concentración de Cd (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En SC (Figura 5.27), el Cd presenta una movilidad mayor con respecto a la fracción MOS, que la presentada con la ESS1 (Figura 5.12). Al adicionar la sal de fosfato, el Cd movilizado por IA se encontró dentro del intervalo del 12 al 17%. En OFM el Cd movilizado aumenta de forma directa a la disminución al tamaño de partícula, dentro del intervalo del 10 al 17%. Asociado a MOS se cuantificó el 18, 16 y 12% de Cd en los tamaños de partícula B, C y D respectivamente. En la fracción residual se cuantificó el mismo porcentaje de MOS.

El análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.20) en SR, muestra que el Cd presenta dependencia con respecto a la granulometría en la fase que se puede movilizar por intercambio aniónico, así como en materia orgánica y sulfuros. Se determinó que e Cd se encuentra asociado principalmente a la fracción de carbonatada y de materia orgánica y sulfuros. En base a la concentración asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

SCB: Cd(MOS)>Cd (CA)>Cd (IA)>Cd(INT)>Cd(OFM)>Cd(RES)

SCC: Cd(MOS)>Cd (CA)>Cd (IA)>Cd(OFM)>Cd(INT)>Cd(RES)

SCD: Cd(MOS)>Cd (CA)=Cd (IA)=Cd(OFM)>Cd(INT)>Cd(RES)

Tabla 5.20. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de cadmio analizada en ESS2

SUELO	INT	CA	IA	OFM	MOS	RES
SR	0.00137	0.00019	0.0587	0.00068	0.059	0.0681
SC	0.0016	0.00015	0.05819	0.0612	0.0681	0.00178

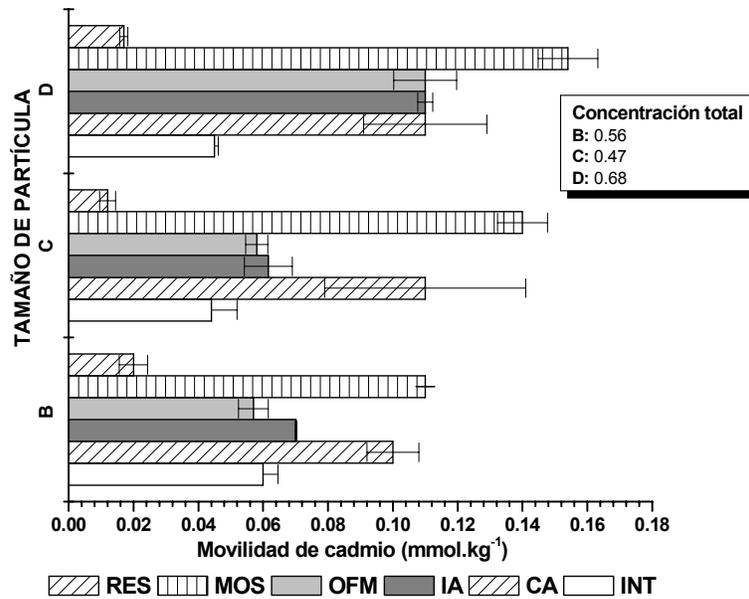


Figura 5.27. Distribución de la concentración de Cd (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

5.9.4. Zinc

En el suelo de referencia, se observa que el zinc es estabilizado con la sal de fosfato presenta el mismo comportamiento observado con Cu y Cd. En la Figura 5.28, se presenta la distribución de la concentración de zinc. Al agregar la sal de fosfato, se cuantifica el 0.2% de zinc, por lo que se asume la estabilidad de este elemento. En OFM, el zinc movilizado en B y C se incrementa hasta el 14%, sin embargo en D se extrae el 24%. Asociado a MOS, se estima entre el 14 y el 17% de zinc, respecto a la concentración total. Finalmente en la fracción residual, se encontró un intervalo de movilidad de zinc del 6 al 8% respecto al total.

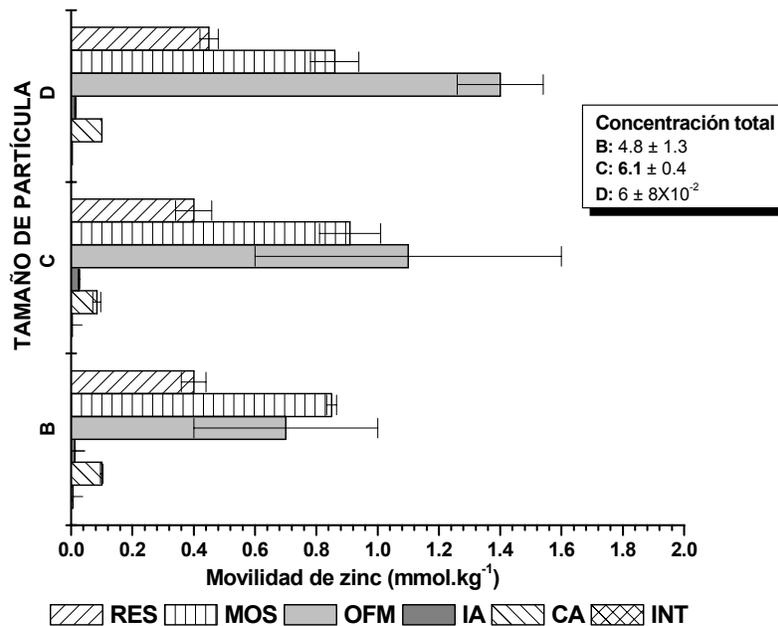


Figura 5.28. Distribución de la concentración de Zn (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

La movilidad presentada en la fracción de OFM y MOS de la ESS1 (entre el 2 y 3%, Figura 5.13), confirma la estabilización del zinc por la sal de fosfato, así como su movilidad por la reducción de OFM y oxidación de MOS. El análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.21) en SR, muestra que el Zn presenta dependencia con respecto a la granulometría en relación a la fase asociada a OFM, así como MOS, además que se encuentra asociado principalmente a estas dos fases. En base a la concentración asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

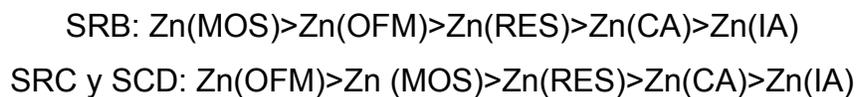


Tabla 5.21. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de zinc analizada en ESS2

SUELO	INT	CA	IA	OFM	MOS	RES
SR	0.01	0.014	0.018	0.00687	0.00078	0.015
SC	0.0018	0.00012	0.0078	0.0699	0.0792	0.0876

En SC se observa que el zinc es movilizado por la sal de fosfato (Figura 5.29), comportamiento que se presenta en los tres tamaños de partícula, presentando también diferencias significativas con $P < 0.05$ (Tabla 5.21). En este suelo, el zinc es relacionado a la presencia de fases secundarias del yacimiento Pb-Zn-Ag explotado en el área de estudio. Se observa que la movilidad de zinc con la sal de fosfato es mayor al 40% en los tres tamaños de partícula. En OFM la movilidad porcentual de zinc es similar para los tres tamaños de partícula (13% aproximadamente). En MOS, la movilidad fue mayor al 20% en los tres tamaños de partícula. En la fracción residual en los tres tamaños de partícula únicamente se moviliza el 2%.

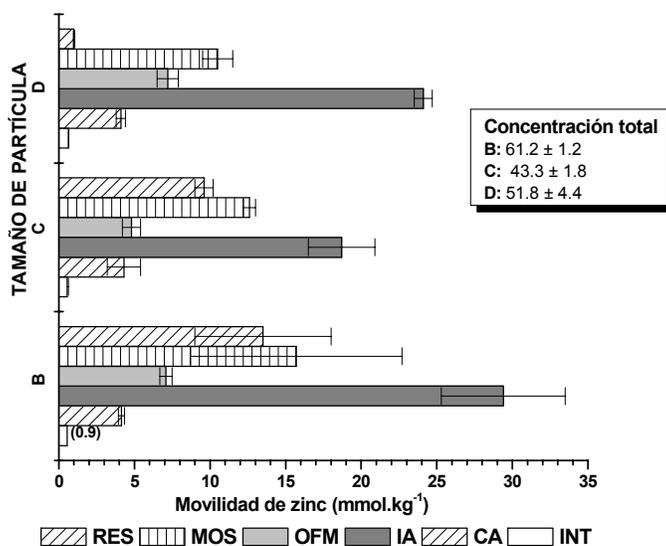


Figura 5.29. Distribución de la concentración de Zn (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

El análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.21) en SC, muestra que el Zn presenta dependencia con respecto a la granulometría, para la fracciones de OFM, MOS, así como en presencia de la sal de fosfato. En general, se observa que el zinc es movilizado por los dos métodos de extracción, en la ESS1, la proporción que se moviliza es del 66% (Figura 5.14) y con la modificación del método por la adición de la sal de fosfato, se moviliza el 94%. En base a la concentración asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

SCB y SCC: Zn(IA)>Zn(MOS)>Zn(RES)>Zn(OFM)>Zn(CA)>Zn(INT)

SCD: Zn(IA)>Zn(MOS)>Zn(OFM)>Zn(CA)>Zn(RES)>Zn(INT)

5.9.5. Cobre

La movilidad de Cu en SR, se incrementa al contacto con la sal de fosfato y en la fracción de OFM, con respecto a la ESS de Tessier. En la Figura 5.30, se presenta la distribución de Cu movilizado por una sal de fosfato. En ambas fracciones, el porcentaje de Cu disminuye de forma directa a la disminución del tamaño de partícula. Asociado a MOS se cuantificó el 4% de Cu y en la fracción residual cerca del 5%, en los tres tamaños de partícula. Se observa que la sal de fosfato, moviliza al Cu desde la superficie de OFM y lo estabiliza después de la reducción de esta fase. Lo anterior se puede asegurar al observar la Figura 5.15, donde se presenta la movilidad de Cu por ESS1, que representa únicamente alrededor del 0.6% de Cu en OFM. El análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.22) en SR, muestra que el Cu presenta dependencia con respecto a la granulometría respecto a las fases intercambiable, carbonatada, óxidos de Fe y Mn, así como en presencia de la sal de fosfatos. Se observa que el Cu se encuentra asociado a todas las fases reactivas del suelo. En base a la concentración asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

SRB: Cu(OFM)>Cu(RES)>Cu(MO+S)>Cu(CA)>Cu(IA)>Cu(INT)

SRC: Cu(MO+S)>Cu(RES)>Cu(CA)>Cu(IA)>Cu(OFM)>Cu(INT)

SRC: Cu(MO+S)>Cu(RES)>Cu(CA)>Cu(IA)>Cu(INT)>Cu(OFM)

Tabla 5.22. Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de cobre analizada en ESS2

SUELO	INT	CA	IA	OFM	MOS	RES
SR	0.0685	0.0751	0.0683	0.0982	0.00168	0.00167
SC	0.00156	0.0568	0.0598	0.0874	0.05986	0.0689

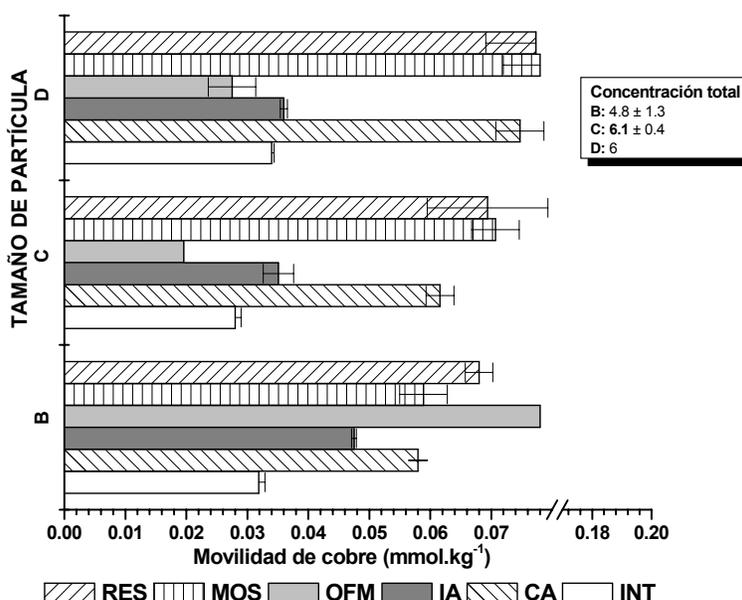


Figura 5.30. Distribución de la concentración de Cu (mmol.kg⁻¹) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En suelo SC, la movilidad de Cu (Figura 5.31) sigue un mismo patrón en los tres tamaños de partícula. En el tamaño de partícula D, el porcentaje de Cu movilizado es mayor. En presencia de la sal de fosfato, es posible movilizar hasta el 12% de Cu. Asociado a OFM para B y C, el porcentaje de Cu movilizado fue similar para ambos tamaños de partícula, sin embargo en D el porcentaje se incrementa hasta el 5%. En MOS se movilizó casi el 60% de Cu en los tres tamaños de partícula. Finalmente en la

fracción residual, la concentración de Cu en B y C corresponde a más del 10%, y en 7% en D.

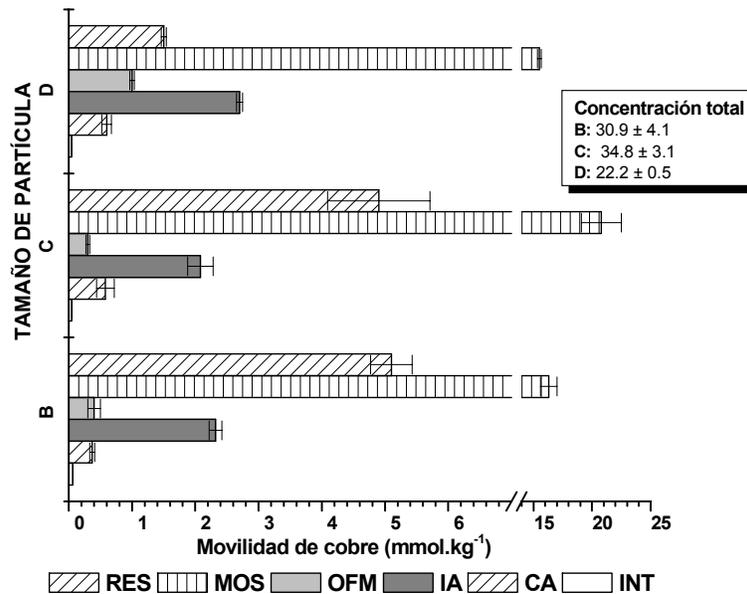


Figura 5.31. Distribución de la concentración de Cu (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

El análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.22) en SC, muestra que el Cu presenta dependencia con respecto a la granulometría, y se encuentra asociado principalmente a la fracción de MOS. En base a la concentración asociada a cada fase, el Cu presenta la siguiente distribución:

SCB: Cu(MOS)>Cu(RES)>> Cu(IA)>Cu(OFM)>Cu(CA)>Cu(INT)

SCC: Cu(MOS)>Cu(RES)>>Cu(IA)>Cu(CA)>Cu(OFM)>Cu(INT)

SCB: Cu(MOS)>Cu(IA)>Cu(RES)>Cu(OFM)>Cu(CA)>Cu(INT)

5.9.6. Calcio

En suelo SR, la movilidad de Ca con la sal de fosfato sigue un mismo comportamiento en los tres tamaños de partícula. En la Figura 5.32, se observa que al agregar la sal de fosfato, la movilidad de Ca es mayor en B que en C y D (4 y 6% respectivamente). El porcentaje de Ca asociado a OFM fue del 20% para B y C, y del 30% para D. La movilidad asociada a MOS en los tres tamaños de partícula fue del 4% y en la fracción RES del 0.001%.

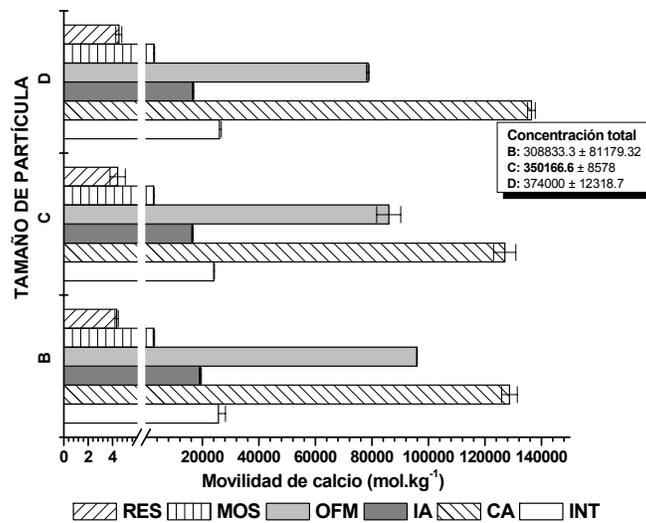


Figura 5.32. Distribución de la concentración de Ca (mmol.kg^{-1}) en SR en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

El análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.23) en SR, muestra que el Ca presenta dependencia con respecto a la granulometría solamente en la fracción de OFM. En base a la concentración de Ca asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

$$\text{Ca(CA)} > \text{Ca(OFM)} > \text{Ca(INT)} > \text{Ca(IA)} > \text{Ca(MOS)} > \text{Ca(RES)}$$

Tabla 5.23 Valores de P, de la prueba t-student, del análisis de calcio analizada en ESS2

SUELO	INT	CA	IA	OFM	MOS	RES
SR	0.0015	0.0023	0.0038	0.0689	0.00162	0.0034
SC	0.00456	0.0624	0.00175	0.0694	0.0783	0.0894

En SC se observa que el Ca, en los tres tamaños de partícula es movilizado por la sal de fosfato. En este suelo, el Ca es relacionado a fases de yeso y la presencia de calcita (Figura 5.1-SC). En la Figura 5.33 se presenta la distribución de concentración de Ca. Se observa que la movilidad de Ca con la sal de fosfato es similar en los tres tamaños de partícula (4%). En OFM la movilidad de Ca en B y C fue cercana al 16%, en cambio en D solo se movilizó el 11%. En MOS, la movilidad disminuyó de forma inversa al tamaño de partícula, lo que indica que la migración de CaSO_4 en D, es limitada probablemente por la formación de precipitados entre partículas de mayor tamaño probablemente asociado a las precipitaciones de fosfato.

El análisis estadístico de la ESS2 (Tabla 5.23) en SC, muestra que el Ca presenta dependencia con respecto a la granulometría respecto a la fracción CA, OFM, así como MOS. En base a la concentración de Ca asociada a cada fase, se presenta la siguiente distribución:

SCB: $\text{Ca(OFM)} > \text{Ca(RES)} > \text{Ca(CA)} > \text{Ca(INT)} > \text{Ca(MOS)} > \text{Ca(IA)}$

SCC: $\text{Ca(RES)} > \text{Ca (OFM)} > \text{Ca(CA)} > \text{Ca(MOS)} = \text{Ca(INT)} > \text{Ca(IA)}$

SCC: $\text{Ca(RES)} > \text{Ca (OFM)} > \text{Ca(CA)} > \text{Ca(INT)} > \text{Ca (MOS)} > \text{Ca(IA)}$

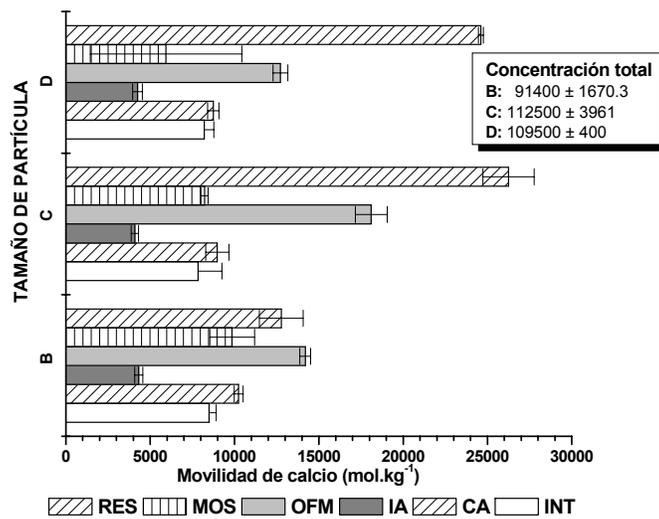


Figura 5.33. Distribución de la concentración de Ca (mmol.kg^{-1}) en SC en las diferentes fracciones químicas determinadas por ESS2, en función de la distribución granulométrica (B, C y D). Las barras representan la desviación de tres replicas.

En general, se observa que el Ca es movilizado por los dos métodos de extracción, en la ESS1, la proporción que se moviliza está entre el 30 y 45% (Figura 5.17) en la destrucción de carbonatos. Con la modificación del método por la adición de la sal de fosfato (ESS2), de se moviliza cerca del 4% sin embargo, la movilidad de Ca en la fracción de OFM se incrementa hasta 16%. Se observa que la sal de fosfato, en este caso no moviliza al Ca desde la superficie de OFM. Lo anterior se puede asegurar al observar la Figura 5.18, donde se presenta la movilidad de Ca por ESS1 desde la superficie de OFM.

El análisis de extracción mediante ESS2 realizado a SR y SC, permite conocer la movilidad de EPT y elementos mayores desde sus formas reactivas sobre las fases del suelo, cuando se involucra una sal de fosfatos como agente estabilizador. La sal de fosfatos es introducida a la metodología de extracción para conocer el comportamiento relacionado a la estabilización o movilidad de EPT y elementos mayores.

En la Figura 5.34 se presenta la relación porcentual de EPT analizados mediante la ESS2, en ella se observa que al introducir la sal de fosfato, el Pb es estabilizado y el As, Cd, Zn y Cu son movilizados. En la Figura se observa que para todos los casos de elementos analizados, la movilidad se incrementa al oxidar MOS.

Los resultados anteriores sugieren la sensibilidad de los elementos a la sal de fosfato, lo que indica que en SC, es necesario considerar todos los componentes del sistema para hacer una propuesta de estabilización de Pb. Finalmente se observa que aun en presencia de la sal de fosfato, hay una fracción porcentual de elementos (Pb: 47.8, Cd: 80, As: 73.5, Zn: 90 y Cu: 89.3%) que son disponibles en la rizósfera de *Viguiera dentata* que se relacionará con los ácidos orgánicos exudados.

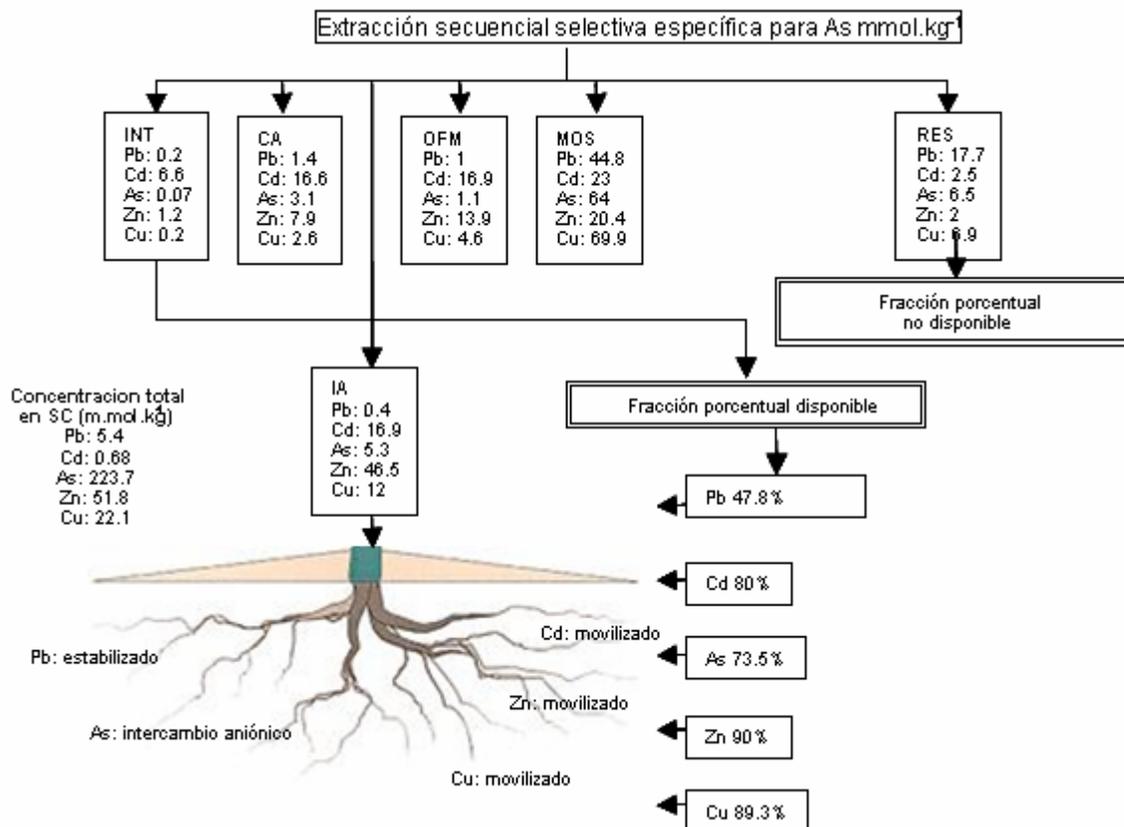


Figura 5.34. Mapa conceptual de la ESS2, donde se analiza la fracción porcentual estabilizada, así como la disponible en SC para *Viguiera dentata*. (mmol.kg⁻¹)

6. CONCLUSIONES

La metodología planteada de ESS, permitió simular las condiciones del suelo en donde se lleva a cabo la disponibilidad de cationes para las plantas. Aunque la ESS presenta algunos problemas como una limitada selectividad de los extractantes por las fracciones atacadas posible empalme de fracciones, redistribución de metales entre las fases durante la extracción, resorción de los elementos movilizados durante la extracción, que podrían la movilidad de los metales en algunas fracciones o sobreestimar la asociación que tienen a fracciones menos móviles. Debido a estas incertidumbres, se considera el análisis de ESS como una evaluación semicuantitativa de la distribución y asociación de los metales en las diferentes fracciones de suelo. En consecuencia se concluye que la prioridad de formación de complejos respecto a destrucción de la fase carbonatada es $\text{Cd} < \text{Pb} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Ca}$. Sin embargo, la prioridad general de formación de complejos es: $\text{CaCO}_3 > \text{CuCO}_3 > \text{ZnCO}_3 > \text{Cu}(\text{CO}_3)_2 > \text{PbCO}_3 > \text{CdCO}_3$. Respecto a la oxidación de MOS, la prioridad de formación de complejos es $\text{Pb} < \text{Cu} < \text{Ca} < \text{Cd} < \text{Zn}$.

Los resultados obtenidos de la ESS1, ESS2, lixiviación con LMWOA sugieren la tolerancia de *Viguiera dentata*, a ambientes perturbados y con altas concentraciones de metales pesados y As. Sin embargo, es evidente que esta especie vegetal, no se encuentra expuesta a la concentración total de EPT, sino a aquellas correspondientes a la fracciones INT, CA, OFM principalmente. Así, los iones disueltos en la fase suelo-agua, correspondientes a dichas fracciones, están disponibles para la absorción por raíces. Los factores que apoyan de forma positiva a la disponibilidad de nutrientes y EPT en el suelo de deposición de jales es el pH, contenido de oxígeno, potencial redox y la capacidad de intercambio iónico del suelo, aunque la considerable actividad microbiana en la rizósfera y generación de ácidos orgánicos, podría alterar el intercambio iónico al modificar el pH local en la interfase suelo-raíz.

En el caso del análisis de la rizósfera de *Viguiera dentata*, se observó que ésta es capaz de crecer y reproducirse en forma óptima en un intervalo de concentración

disponible del metal presente en el suelo (5.4 mmolPb.Kg⁻¹, 223.7 mmolAsKg⁻¹ y 0.7 mmolCdKg⁻¹) definidas por las fracciones INT, CA, IA y OFM. Sin embargo, si las concentraciones aumentan sobre este umbral de tolerancia de la especie vegetal.

Los resultados anteriores, reflejan que la concentración total del metal presente en el suelo no se relaciona directamente con la tolerancia para esta especie vegetal en SC, sino más bien a una fracción del total que se ha denominado como concentración biodisponible. Esta fracción biodisponible corresponde a las formas metálicas solubles presentes en la solución suelo (iones y complejos orgánicos de bajo peso molecular) y a formas lábiles adsorbidas a sitios de sorción específicos presentes en la materia orgánica y en las partículas de arcilla constituyentes del suelo, por lo que representaría una fracción del total y que está definida por las cantidades de EPT en las fracciones INT, CA, OFM e IA, ésta última exclusivamente para arsénico. Las fases del suelo involucradas en los procesos de movilidad son principalmente la fracción CA y la de OFM, aunque se observó que en condiciones de intercambio catiónico, así como de óxido reducción, son capaces de disolver metales de la fase sólida a la fase acuosa. Por lo anterior, en el suelo de deposición de jales, es posible asumir que la concentración móvil de Pb (del 60 al 80% respecto a la concentración total) es precipitada en forma de fases oxidadas de PbS. Se observó que en el suelo de deposición de jales, es posible inmovilizar Pb al introducir una sal de fosfato al obtenerse el 0.4% respecto a la concentración total, sin embargo es posible movilizar hasta el 10% de As respecto a la concentración total y 17% de Cd.

Finalmente, se concluye que el Cd (80% respecto al total) y As (30% respecto al total) pueden ser solubilizados en la rizósfera de la planta, y podrían ser traslocalizados a la planta por medio de la formación de complejos orgánicos y variación de pH. En relación a lo anterior, los mecanismos de tolerancia desarrollados por *Viguera dentata*, son evidenciados por la concentración de EPT movilizados con la solución de ácidos orgánicos modelo (1.9% de Pb, 13% de Cd y 2.6% de As respecto a la concentración

total) quienes desestabilizan de manera progresiva las cantidades de Pb, Cd y As presentes en las fracciones CA y OFM.

7. PERSPECTIVAS

Las perspectivas derivadas del estudio de movilidad de EPT en la rizósfera de *Viguiera dentata*, sugiere la cuantificación de metales pesados y As en la biomasa aérea de esta especie vegetal, que podría ser utilizada para reconocer sitios con mayor o menor grado de bioaccesibilidad.

Por lo anterior, es necesario determinar los mecanismos intrínsecos de tolerancia como respuesta a EPT y posteriormente identificar la expresión proteica de fitoquelatinas para ser empleadas como biosensor en suelos contaminados por la actividad minera.

Con los resultados que se obtengan, es posible evaluar la acumulación de EPT en raíz, tallo y en biomasa aérea para establecer el gradiente de traslocación en la planta. Por otra parte, la identificación de ácidos orgánicos exudados de *Viguiera dentata* permitirán evaluar la biodisponibilidad de EPT a la que está expuesta esta especie vegetal, con lo que sería posible discernir entre la fracción disponible en la rizósfera y la fracción acumulada en la planta.

8. BIBLIOGRAFÍA

American Society of Testing and Material (1997) Standards on Environmental Sampling, American Society for Testing Materials, Baltimore, MD, U.S. pp.1009.

Baker, A.J.M. and Brooks, R.R. (1989) Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements—A review of their distribution, ecology and phytochemistry. *Biorecovery*. 1:81-126.

Barea, J.M.; Azcón, R. and Azcón-Aguilar, C. (2002) Mycorrhizosphere interactions to improve plant fitness and soil quality. *Applied Soil Ecology*. 25:123-133.

Blaylock, M.J. and Salt, D.E. (1997) Enhanced accumulation of Pb in Indian mustard by soil-applied chelating agents. *Environmental Science Technology*. 31:860-865.

Briones, R. (2003) Comunicación Personal. Instituto de Metalurgia. Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Facultad de Ingeniería.

Cabral, A. and Lefebvre, G. (1998) Use of sequential extraction in the study of heavy metal retention by silty soils. *Water, Air and Soil Pollution*. 102: 329-344. Canadian Environmental Quality Guidelines 2002.

Canadian Environmental Quality Guidelines (2002).

Castro-Larragoitia, J. and Kramar, J. (1997) 200 years of mining activities at La Paz, San Luis Potosí México—Consequences for environment and geochemical exploration. *Journal Geochemistry*. 58:81-91.

Chaney, R.L.; Brown, S.L.; Angle, J.S. and Gree, C. (1995) Potential use of heavy metal accumulators, *Mining Environmental Manage*. 3: 9-11.

Clesceri, L.S.; Greenberg, A. E.; Eaton, A. D. and Frason, H. M. (1998) Standard Methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association. N.W. Wasington D.C. pp. 98.

Cieslinski, G. and Van-Ress, C.J. (1998) Low-molecular-weight organics acids in rizosphere soils of durum wheat and their effect on cadmium bioaccumulation. *Plant and soil*. 203:109-117.

Dorronsoro, C.; Martín, F.; Ortiz, I.; Simón, M.; Fernández, E.; Aguilar, J. and Fernández J. (2002) Technical reports heavy metals in the environment. Migration of trace elements from pyrite tailings in carbonate soils. *Journal of Environmental Quality*. 31:829-835.

Duker, A.A.; Carranza, A.; Hale, M. (2004) Arsenic Geochemistry and Health. *Environmental International*. 31:631-641.

Dzombak, D.A. and Morel, F.M. (1990) Surface Complexation Modeling (Hidrous Ferric Oxide). Wiley Interscience Publications, NY.

Fagundo, J.; González, P.; Jiménez, P.; Suárez, M.; González, A.; Fagundo-Sierra, J.; Romero, E. and Orihuela, D. (2002) Procesos geoquímicos naturales e inducidos por el hombre en acuíferos kársticos costeros. Caso de estudio: Sector hidrogeológico Guira Quivicán (Cuenca sur de la Habana). *Revista Latino-America de Hidrología*. 2:71-9.

García, C.; Moreno, D.A.; Ballester, A., Blazquez, M.L. and González, F. (2001) Biorremediation of an industrial acid mine water by metal-tolerant sulphate-reducing bacteria. *Minerals Engineering*. 14:997-1008.

Gupta, S.K.; Vollmer, M.K. and Krebs, R. (1996) The importance of mobile, mobilisable and pseudo total heavy metal fractions in soil for three-level risk assessment and risk management. *The science of the total environment*. 178:11-20.

Hartmann, T.H. y Kester, D.E. (1980) Propagación de plantas principios y prácticas. C.E.C.S.A. México. pp. 818.

Hlavay, J., Prohaska, T., Weisz, M., Wenzel, W.W. and Stingeder, J.G. (2004) Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions. *Pure and Applied Chemistry*. 70:415-442.

Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática (2000b) La minería en México. México.

Instituto Nacional de Estadística Geográfica e Informática (2005) XII Censo de Población y Vivienda. México.

Jambor, J.L.; Blowes, D.W. and Ritchie, A.I.M. (2003) Environmental aspects of mine wastes. *Mineralogical Association of Canada*. Vancouver. pp 430.

Kabała, C. and Singh, B.R. (2001) Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *Journal of Environmental Quality*. 20(2):485-492.

Kabata-Pendias, A. and Pendias, H. (2001) Trace elements in soils and plants. 3d. ed. CRC Press. Florida.

Karczewska, A.; Szerszeń, L. and Kabała, C. (1998) Forms of selected heavy metals and their transformation in soils polluted by the emissions from copper smelters. *Advances in GeoEcology*. 31:705-712

Keon, N.E. (2001) Validation of arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science & Technology*. 35:2778-2784.

Kochian, L.V. (1991) Mechanisms of micronutrient uptake and translocation. *Micronutrients in agriculture*. 8:229-296

Lasat, M. (2002) Phytoextracción of toxic metals: A review of biological mechanisms. *Journal of Environmental Quality* 31:109–120.

Lin, Z. and Puls, R.W. (2000) Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environmental Geology*. 39:753-759.

Lovley, D.R.; Fraga, J.L.; Blunt-Harris, E.L.; Hayes, L.A.; Phillips, E.J.P. and Coates, J.D. (1998) Humic substances as a mediator for microbiobially catalyzed metal reduction. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*. 26(3):152-157.

Meharg, A.A. and Hartley, J. (2002) Arsecic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. *New Phytologist*. 154:29-43.

Mcbride, M.B. (1994) Environmental Chemistry of Soils. Oxford University Press. New York.

Morera, M.T. (2001) Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy matals in soils. *Environmental Pollution Technology*. 113:135-144.

Diario Oficial de la Federación (2003) Norma Oficial Mexicana-141-SEMARNAT-2003. Que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las

especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.

Oremland, R.S. and Stolz, J. (2000) Dissimilatory reduction of selenate and arsenate in nature. Environmental microbe-metal interactions. American Society for microbiology. Washington. D.C. USA.

Pitcher, T.; Hendry, M.J. and Hall, G.E.M. (2001) The mineralogy of arsenic in uranium mine tailings at the Rabbit Lake In-pit Facility, northern Saskatchewan, Canada. *Environmental geology*. 40:495-506.

Piton, R.; Cesco, S.; Santi, S. And Varanini, Z. (1995) Effect of soil humic substances on surface redox activity of oat roots. *Juornal Plant Nutrition*. 18(10):2111-2120.

Ramos-Arroyo, Y.R.; Prol-Ledesma, R.M. y Siebe-Grabach, C. (2004) Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito Guanajuato, México. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*. 21(2):268-284.

Razo, S.I. (2002) Evaluación de la contaminación por metales y del riesgo en salud en un sitio minero de sulfuros polimetálicos: caso de Villa de la Paz Matehuala, SLP (México). Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias en Ingeniería de Minerales.

Razo, S.I.; Tellez, J.; Carrizales, L.; Castro, J.; Diaz-Barriga, F.; Monroy, M. (2006) Mineralogical control on As bioaccessibility in high polluted soils from an old mining-metallurgical site in Mexico. Abstract of paper of the American chemical society. 231:30

Razo Soto, I.; Carrizales, L.; Castro Larragoitia J.; Díaz-Barriga F. and Monroy M. (2004) Arsenic and heavy metal of soil, water and sediments in a semiarid climate mining area in México. *Water, Air & Soil Pollution*. 152:129-152.

Rebolledo, V., Aguirre, R.J.R. y García, M.E. (1980) Métodos de reproducción de plantas silvestres de interés económico. Avances en la Enseñanza e Investigación. Colegio de Postgraduados. Chapingo, México. 17-18.

Ruby, M.V. y Davis, A. (1996) Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiological based extraction test. *Environmental Science and Technology*. 30:422-430.

Sánchez, V.M. and Hiskey, J.B. (1991) Electrochemical behavior of arsenopyrite in alkaline media. *Mining & Metallurgy Process*. 1-6.

Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*. 17:517-568.

Stevenson, F.J. (1982) Humus chemistry, genesis, composition, reactions. Department of agronomy, University of Illinois. A-Wiley-interscience Publication. John Willey & Sons.

Stum, W.; Morgan, J.J. (1996) Aquatic Chemistry. A Wiley-Interscience Publication.

Tessier, A. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate traces metals. *Analytical chemistry*. 51(7) 1979.

Theng, B.K.G. (1980) Soils with variable charge. New Zeland. Society of Soil Science.

USEPA (2001) Residential Lead. Hazard Standards-TSCA Section 403. Office of Pollution Prevention and Toxics. *Environmental Protection Agency*. U.S.

Visoottiviseth, P.; Francesconi, K. and Sridokchan, W. (2002) The potential of Thai indigenous plant species for the pytoremediation of arsenic contaminated land. *Environmental pollution*. 118:453-461.

Williams, M. (2001) Arsenic in mine water: An international Study. *Environmental Geology*. 40:276-278.

World Health Organization (2001) Environmental Health Criteria Series No. 224: Arsenic, International Program on Chemical Safety. pp 174.

Xiangdong, L. and Thornton, I. (2001) Chemical partitioning of trace and major elements in soils contaminated by mining and smelting activities. *Applied Geochemistry* 16:1693-1706.

ANEXOS

ANEXO I. CONCENTRACIÓN DE EPT Y SULFATO DISUELTO, EN SUELO DE REFERENCIA Y DE DEPOSICIÓN DE JALES (Muestreo efectuado el 4 de abril del 2005).

Tabla A.1. Concentración total (mmol.kg⁻¹), de EPT y elementos mayores, como una función de la distribución granulométrica, donde B, C y D representan los siguientes tamaños de partícula: 600 µm <B< 2 mm, 200 µm <C< 600 µm y D < 200µm) y SR representa el suelo de referencia y SC el suelo de deposición de jales., evaluados por digestión total y analizadas mediante EAA. Las barras representan la desviación estándar de 3 réplicas.

A. Promedio de la concentración total en SR, $\bar{\sigma}$ desviación estándar de tres réplicas.

ELEMENTO	TpB	TpC	TpD
Pb	0.3±7.6E-02	0.3±1E-02	0.4±4.8E-03
Cd	2.3E-02±5.1E-03	2.6	3.5E-2
As	9.3E-02±1.4E-02	7.3E-2±3.8E-02	8.6E-02±1.5E-02
Zn	4.8±1.3	6.2±0.4	6±8E-02
Cu	1.3±0.3	1.6±1.5E-02	1.8±1.8E-02
Ca	7705.4±2025.4	8736.7±214	9331.3±307.3
Fe	1172.9±381.1	1471.4±13.6	1447.5±18.6

B. Promedio de la concentración total en SC, $\bar{\sigma}$ desviación estándar de tres réplicas.

ELEMENTO	TpB	TpC	TpD
Pb	6.5±1.6	6.4±0.85	5.4±0.13
Cd	0.56±E-02	0.47±2.5E-02	0.68±1.3E-02
As	68.9±10.3	96.9±4.68	223.7±13.6
Zn	61.2±1.2	43.3±1.8	51.8±4.4
Cu	30.9±4.1	34.8±3.1	22.1±0.56
Ca	2280.4±41.6	2806.8±98.8	2732±9.9
Fe	905.5±40.3	1313.2±51.6	1868.4±10.3

Tabla A.2. Concentración (mmol.Kg^{-1}), de EPT extraídos del suelo de referencia (SR), como una función de la distribución granulométrica, donde B, C y D representan los siguientes tamaños de partícula: $600 \mu\text{m} < B < 2 \text{ mm}$, $200 \mu\text{m} < C < 600 \mu\text{m}$ y $D < 200 \mu\text{m}$, evaluados por el método de extracción secuencial sucesiva (Tessier 1979) y analizadas mediante EAA. SOL: soluble en agua, INT: intercambiable ($\Sigma\text{NaNO}_3 + \text{MgNO}_3 + \text{MgCl}_2$), CA: carbonatos, OFM: Óxidos de Fe y Mn, MOS: materia orgánica y sulfuros, RES: residual.

A. Promedio de la concentración total en SR, fracción TpB, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.													
ELEMENTO	SOL	%	INT	%	CA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%	
Pb	0.0002	0.06	0.003	1.3	0.017	6.07	0.023	7.8	0.037	12.7	0.007	2.5	
Cd	7.40E-05	0.31	0.0025	10.8	0.0018	7.8	0.002	8.7	0.002	9.3	0.00028	1.2	
As	0.001	1.7	0.005	6.2	0.01	10.9	0.005	6.3	0.0272	29.3	0.011	12.3	
Zn	0.0006 \pm 0.07	0.01	0.033 \pm 0.6	0.7	0.1038 \pm 2.3	2.1	0.137 \pm 2.3	2.8	0.1338 \pm 0.9	2.7	0.379 \pm 2.2	7.8	
Cu	0	0	0.022	1.7	0.024	1.8	0.0085	0.65	0.491	3.7	0.1297	9.9	
Ca	15.74 \pm 0.005	0.2	238.37 \pm 0.03	3	1978.33 \pm 0.3	25.6	579.05 \pm 0.7	7.5	108.22 \pm 0.01	1.4	0.6767 \pm 0.0001	0.008	
Fe	0.032	0.002	4.03E-05	0.003	0.58	0.004	0.8245 \pm 0.0007	0.07	4.275 \pm 0.001	0.36	122.0 \pm 0.01	10.4	

B. Promedio de la concentración total en SR, fracción TpC, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.													
ELEMENTO	SOL	%	INT	%	CA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%	
Pb	0.0004	0.11	0.0018	0.48	0.014	3.8	0.029	7.7	0.037	9.7	0.007	1.9	
Cd	5.40E-05	0.2	0.0026	9.98	0.00222	8.3	0.002	7.77	0.002	8.3	0.0004	1.7	
As	0.001	2.3	0.0055	7.6	0.0083	11.4	0.008	11.3	0.046	62.8	0.011	15.8	
Zn	0	0	0.0254 \pm 0.8	0.41	0.0796 \pm 0.38	1.3	0.13 \pm 1.04	2.1	0.1389 \pm 0.5	2.24	0.36 \pm 0.9	5.96	
Cu	0	0	0.019	1.2	0.0203	1.3	0.00983	0.61	0.048	3.05	0.12	8.12	
Ca	18.19	0.2	236.87 \pm 0.01	2.7	1842.66 \pm 0.1	21	782.2 \pm 0.03	8.95	103.43 \pm 6E3	1.18	0.61	0.007	
Fe	0.03	0.002	0.043	0.002	0.0283	0.002	1.25	0.08	5.32 \pm 0.0006	0.36	118.26 \pm 4E3	8	

C. Promedio de la concentración total en SR, fracción TpD, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.													
ELEMENTO	SOL	%	INT	%	CA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%	
Pb	0.0006	0.16	0.00098	0.2	0.013	3.5	0.0285	7.21	0.034	8.8	0.0072	1.8	
Cd	5.00E-05	0.14	0.0026	7.5	0.002	6.2	0.002	5.62	0.0002	6.2	0.0003	0.86	
As	0.002 \pm 5E-07	2.15	0.0057	6.7	0.0071	8.3	0.0074	8.62	0.75	68	0.016	19.15	
Zn	0.00127	0.02	0.0337 \pm 0.9	0.5	0.1013	1.6	0.13 \pm 0.45	2.16	0.17 \pm 0.9	2.8	0.38 \pm 2.43	6.33	
Cu	0	0	0.01966	1	0.0209	1.16	0.0137	0.76	0.062	3.45	0.013	7.63	
Ca	19.2 \pm 0.001	0.2	248.7 \pm 0.008	2.6	1797.4 \pm 0.15	19.2	882.60 \pm 0.04	9.45	125.4 \pm 0.007	1.34	0.71 \pm 0.0001	0.007	
Fe	0.04	0.003	0.0417	0.002	0.0328	0.002	1.068	0.073	6.01 \pm 0.0003	0.41	118.26 \pm 0.13	8.17	

Tabla A.3. Concentración (mmol.Kg⁻¹), de EPT extraídos del suelo de deposición de jales (SC), como una función de la distribución granulométrica, donde B, C y D representan los siguientes tamaños de partícula: 600 µm <B< 2 mm, 200 µm <C< 600 µm y D < 200 µm), evaluados por el método de extracción secuencial sucesiva (Tessier 1979) y analizadas mediante EAA. SOL: soluble en agua, INT: intercambiable (ΣNaNO₃+ MgNO₃+ MgCl₂), CA: carbonatos, OFM: Óxidos de Fe y Mn, MOS: materia orgánica y sulfuros, RES: residual.

D. Promedio de la concentración total en SC, fracción TpB, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.

ELEMENTO	SOL	%	INT	%	CA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%
Pb	0.001	0.002	0.0012	0.019	0.0987	15.15	0.71±0.0001	10.9	0.88	13.6	0.55±0.0003	8.45
Cd	0.002	0.005	0.0325	5.78	0.1023	18.15	0.04	8.2	0.05	8.81	0.04	7.5
As	0.76	0.11	0.3069	0.44	1.529	2.21	2.31±0.0005	3.36	21.57±0.002	31.3	13±0.0008	18.95
Zn	0.1991.2	0.32	0.78±8.42	1.27	12.80±82.63	20.9	11.08±188.7	18.09	8.40±125.16	13.72	4.47±146.20	7.31
Cu	0.017	0.05	0.1	0.34	2.46±0.0015	7.94	0.22±0.0001	0.73	14.44±0.001	46.61	6.79±0.0015	21.91
Ca	86.38±0.002	3.78	319.04±0.01	13.9	1115.5±0.07	48.9	126.93±0.04	5.56	56.13±0.015	2.46	246.5±0.002	10.8
Fe	0.14	0.001	0.07	0.17	6.8±0.0004	0.7	61.93±0.015	6.83	128.3±0.008	14.17	290.26±0.01	32

E. Promedio de la concentración total en SC, fracción TpC, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.

ELEMENTO	SOL	%	INT	%	CA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%
Pb	0.0001	0.002	0.003	0.03	0.7786	12.18	0.85	13.31	0.845	13.2	0.331	5.2
Cd	0.0026	0.55	0.018	3.9	0.0923	19.3	0.07	16	0.03	6.2	0.04	8.2
As	0.057	0.06	0.3	0.3	1.7±0.0001	1.75	2.38	2.45	22.85±0.001	23.5	26.47±0.001	27.3
Zn	0.24±1.7	0.56	0.61±1.13	1.42	9.63±53.16	22.23	10.48±137.9	24.2	6.316±39.1	14.5	4.37±35.9	10
Cu	0.011	0.03	0.05	0.16	2.5±0.0003	7.3	0.23±0.0001	0.68	9.6±0.0006	27.5	7.40±0.0006	21.2
Ca	80.9±0.0003	2.88	200.7±0.005	7.15	1054.1±0.06	37.55	83.37±0.017	2.9	50.7±0.0004	1.8	604±0.002	21.5
Fe	0.013	0.001	0.06	0.004	7.87±0.001	0.6	89.16±0.014	6.7	132.4±0.001	10	648±0.009	49.34

F. Promedio de la concentración total en SC, fracción TpD, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.

ELEMENTO	SOL	%	INT	%	CA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%
Pb	0.0001	0.002	0.01	0.2	0.85	15.8	1.83±0.0001	33.8	0.97±0.0001	17.9	0.44	8.12
Cd	0.0037	0.5	0.02	3.4	0.14	21.8	0.36	53.3	0.02	3.2	0.007	1.14
As	0.075	0.03	0.35	0.15	2.67	1.2	4.43±0.0002	1.9	56.33±0.002	25.17	68.07±0.002	30.41
Zn	0.27±4.03	0.5	0.81	1.5	15.55±31.45	30	19.18±19	37	7.55±27.24	14.6	1.68±3.75	3.24
Cu	0.015	0.06	0.06	0.31	3.79	17.1	0.64	2.9	8.06±0.002	36.4	3.48±0.0001	15.7
Ca	94.81±0.001	3.4	262.3±0.004	9.6	1039.6±0.04	38	82.8±0.0015	3	86.8±0.004	3.17	633.10±0.08	23.17
Fe	0.013	0.007	0.07	0.004	10.3±0.0003	0.55	208.5±0.013	11.1	237.28±0.01	12.7	649.5±0.014	34.76

Tabla A.4. Concentración en mmolKg⁻¹, de EPT extraídos del suelo de referencia (SR), como una función de la distribución granulométrica, donde B, C y D representan los siguientes tamaños de partícula: 600 µm <B< 2 mm, 200 µm <C< 600 µm y D < 200 µm), evaluados mediante la modificación del método de extracción secuencial sucesiva (Tessier 1979) y Keón 2001, analizadas mediante EAA. INT: intercambiable, CA: carbonatos, IA: intercambio aniónico, OFM: Óxidos de Fe y Mn, MOS: materia orgánica y sulfuros, RES: residual.

A. Promedio de la concentración total en SR, fracción TpB, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.

ELEMENTO	INT	%	CA	%	IA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%
Pb	0.0003	0.1	0.02±0.001	6.9	0.0003	0.001	0.0003	0.12	0.04±0.002	15.3	0.19±0.02	6.7
Cd	0.0003	1.3	0.004	18.7	0.002	0.01	0.0005	2.34	0.004	18.7	0.004	18.7
As	0.005	5.8	0.006	6.8	0.06±0.007	0.063	0.007	8.22	0.004	4.8	0.03	32.7
Zn	0.03±0.0009	0.76	0.12±0.004	2.6	0.012	0.0002	0.7±0.34	14.7	0.85±0.015	17.8	0.4±0.04	8.1
Cu	0.03±0.009	2.4	0.06	4.5	0.04±0.0004	0.003	0.078±0.1	6.02	0.05±0.004	4.5	0.06±0.002	5.2
Ca	256E5±25E5	8.3	128E6±275E4	41.6	192E5±3E5	0.006	959E5±72E3	31	27E5±26E4	0.9	4333.3±144	0.001
Fe	0.02	0.002	0.11±0.06	0.009	0.42±0.05	0.00003	0.27±0.002	0.023	6.7±1.72	0.6	230.5±2.23	19.65

B. Promedio de la concentración total en SR, fracción TpC, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.

ELEMENTO	INT	%	CA	%	IA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%
Pb	0.0004	0.1	0.017	4.5	0.0003	0.09	0.0003	0.7	0.055	14.5	0.008	2.1
Cd	0.0004	1.66	0.005	19.4	0.002	8.4	0.0006	2.2	0.004	16.6	0.004	16.6
As	0.003	5.08	0.004	6	0.05	70.5	0.006	8.5	0.005	6.5	0.03	41.5
Zn	0.03	0.5	0.08	1.3	0.026	0.4	1.15±0.0005	18.7	0.91±0.0001	14.7	0.4	6.2
Cu	0.028	1.7	0.06	3.8	0.035	2.2	0.02	1.2	0.07	4.4	0.07	4.3
Ca	24E6±250	6853.9	127E6±3929	46.5	16425E3±236	4.6	85E6±4213.7	24.5	27E5±87.8	0.8	4416.6±0.6	0.001
Fe	0.026862	1.8255	0.06±9.3E-06	3.8539	0.17±3.7E-05	0.01	0.14	0.01	6.2±0.001	0.4	241.6±0.01	16.4

C. Promedio de la concentración total en SR, fracción TpD, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.

ELEMENTO	INT	%	CA	%	IA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%
Pb	0.0003	0.08	0.015±0.002	3.6	0.0003	0.09146	0.0003	0.08	0.06±0.001	15.2	0.007±0.001	1.8
Cd	0.0005	1.6	0.004	12.5	0.002	5.83333	0.0007	2.1	0.004	12.5	0.004	12.5
As	0.003	4.3	0.007	8.5	0.06±0.003	76.6951	0.01±0.001	12	0.008	10.3	0.03±4.8E-05	25.6
Zn	0.48±0.03	7.9	0.11	1.8	0.014±0.002	0.23031	1.47±0.14	24.1	0.8±0.08	14.2	0.45±0.03	7.4
Cu	0.034	1.9	0.07±0.003	4.1	0.035	1.99127	0.027±0.003	1.5	0.08±0.006	4.4	0.07±0.008	4.2
Ca	26E5±66E4	6.9	136E6±13E5	36.5	16E6±251970.5	4.4652	78E6±47581.6	20.9	292E4±1E5	0.7	4500±250	0.001
Fe	0.028±0.002	0.002	0.06±0.013	0.004	0.23±0.027	0.01649	0.19±0.004	0.013	7.6±0.8	0.5	260.41±4.65	17.9

Tabla A.5. Concentración en mmolKg^{-1} , de EPT extraídos del suelo de referencia (SC), como una función de la distribución granulométrica, donde B, C y D representan los siguientes tamaños de partícula: $600 \mu\text{m} < B < 2 \text{ mm}$, $200 \mu\text{m} < C < 600 \mu\text{m}$ y $D < 200 \mu\text{m}$, evaluados mediante la modificación del método de extracción secuencial sucesiva (Tessier 1979) y Keón 2001, analizadas mediante EAA. INT: intercambiable, CA: carbonatos, IA: intercambio aniónico, OFM: Óxidos de Fe y Mn, MOS: materia orgánica y sulfuros, RES: residual.

A. Promedio de la concentración total en SC, fracción TpB, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.

ELEMENTO	INT	%	CA	%	IA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%
Pb	0.01	0.18	0.19±0.04	2.9	0.02±1.6	0.407	0.03±0.006	0.53	2.7±0.07	41.41	0.06±0.04	9.27
Cd	0.06±0.004	10	0.1±0.008	18.5	0.07±0.0002	12.45	0.057±0.004	10.13	0.11±0.009	20	0.02±0.004	3.55
As	0.14	0.2	11.76±1.02	17	7.5±0.06	10.967	1.6±0.9	2.32	44.6±1.5	64.67	5.2±1.15	7.54
Zn	0.54	0.9	4.14±0.19	6.7	29.4±4.18	48.043	7 ±0.4	11.57	15.7±7.01	25.24	13.56±4.52	22.14
Cu	0.06±0.004	0.2	0.37±0.04	1.2	2.4±0.15	7.516	0.4±0.13	1.27	16.32±0.75	52.66	5.13±0.33	16.6
Ca	84E5±43E4	9.2	10E6±26E4	11.2	431E4±24E4	4.7191	14E6±32E4	15.52	98E5±13E5	10.78	12E6±12E5	13.97
Fe	0.04±0.009	0.004	0.04±0.007	0.004	3.47±0.13	0.38398	2.01±0.17	0.23	267.87±3.91	29.58	220.86±55.3	24.4

B. Promedio de la concentración total en SC, fracción TpC, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.

ELEMENTO	INT	%	CA	%	IA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%
Pb	0.012	0.18	0.09±0.19	1.51	0.024	0.3778	0.04±0.005	0.68	1.95±0.08	30.6	1.01±0.22	15.86
Cd	0.04±0.008	9.31	0.11±0.03	23.3	0.06±0.007	12.919	0.05±0.003	12.26	0.14±0.007	30.27	0.012±0.002	2.63
As	0.13±0.03	0.13	11.4	11.76	8.6±1.39	8.9449	1.53±0.03	1.58	44.15±5.2	45.52	4.36±0.6	4.46
Zn	0.55±0.08	1.27	4.3±1.13	9.94	18.72±2.21	43.205	4.7±0.61	11.05	12.7±0.47	29.17	9.62±0.62	22.2
Cu	0.04±0.008	0.12	0.58±0.14	1.66	2.08±0.18	5.9699	0.28±0.03	0.81	20.8±1.68	59.66	4.9±0.81	14.09
Ca	78E5±14E5	6.96	89E5±68E4	7.97	40E5±21E4	3.63	18E6±93E4	16.09	82E5±21E4	7.3	26E6±15E5	23.33
Fe	0.05±0.018	0.004	0.02±0.002	0.002	3.16±0.25	0.24125	2.09±0.27	0.15	356.67±37.3	27.15	296.38±17.6	22.56

C. Promedio de la concentración total en SC, fracción TpD, δ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total.

ELEMENTO	INT	%	CA	%	IA	%	OFM	%	MOS	%	RES	%
Pb	0.01±1.6E-10	0.22	0.075±0.009	1.4	0.02	0.44	0.05±0.008	1	2.43±0.19	44.8	0.96±0.11	17.7
Cd	0.045±0.001	6.63	0.11±0.019	16.6	0.11±0.002	16.9	0.11±0.009	16.9	0.15±0.009	23.04	0.01±0.001	2.5
As	0.16±0.0023	0.074	7.03±0.31	3.14	11.9±1.07	5.31	2.56±0.66	1.14	143.37±9.1	64.06	14.68±3.84	6.56
Zn	0.63±0.021	1.22	4.1±0.3	7.92	24.1±0.65	46.5	7.22±0.72	13.95	10.56±1.09	20.4	1.03±0.03	1.99
Cu	0.045±0.002	0.2	0.59±0.07	2.68	2.6±0.047	12.1	1.03±0.03	4.66	15.5±0.17	69.91	1.53±0.004	6.93
Ca	82E5±55E4	7.49	87E5±33E4	7.98	42E5±28E4	3.8	12E6±44E4	11.62	59E5±44E5	5.42	24E6±14E4	22.47
Fe	0.08±0.01	0.004	0.03±0.0005	0.001	3.12±0.13	0.16	2.8±0.57	0.14	626.8±27.95	33.54	562.61	30.11

Tabla A.6. Solución de ácidos orgánicos modelo, utilizada en la movilidad de EPT en el suelo de referencia y de deposición de jales, que simula el comportamiento en la rizósfera de *Viguiera Dentata*.

Ácidos orgánicos analizados en la rizósfera de trigo <i>Triticum turgidum</i> Var: <i>Durum L.</i>		
Ácido orgánico	mol	X
Succinico	1.94	0.3907
Oxálico	0.043	0.0087
Fumárico	0.012	0.0024
Málico	0.0398	0.0080
Tartárico	0.0263	0.0053
Cítrico	0.006	0.0012
Acético	2.898	0.5837

Cieslinski, G. y Van-Ress, C. J., 1998. Concentración en mmol,
X: fracción molar

Tabla A.7. Concentración en mol.Kg⁻¹, de sulfato disuelto extraídos de muestras de suelo de referencia (SR) y de deposición de jales (SC), como una función de la distribución granulométrica, donde B, C y D representan los tamaños de partícula de: 600 μm < B < 2 mm, 200 μm < C < 600 μm y D < 200 μm), evaluados por el método de extracción secuencial sucesiva (Tessier 1979) SOL: soluble en agua, INT: intercambiable (ΣNaNO₃+MgNO₃+MgCl₂), CA: carbonatos, OFM: Óxidos de Fe y Mn, MOS: materia orgánica y sulfuros, RES: residual, TOT: total, AO: sulfato soluble con extractante de la solución modelo de ácidos orgánicos.

A. Promedio de la concentración total en SR, fracción TpD, $\bar{\sigma}$ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total. Análisis por método de HPLC* y turbidimétrico**.

Fracción	SOL*	INT*	CA*	OFM*	MOS*	RES**	TOT**	AO*
B	0.18±0.03	1.5±0.09	1.36±0.04	0.17±0.01	0.17±0.08	0.09±0.07	0.53±0.06	0.16±0.09
C	0.19±0.05	0.97±0.1	1.25±0.28	0.11±0.008	0.21±0.12	0.12±0.007	0.48±0.11	0.19±0.03
D	0.18±0.01	0.95±0.06	1.81±0.22	0.11±0.05	0.33±0.18	0.12±0.02	0.38±0.01	0.21±0.007

B. Promedio de la concentración total en SC, fracción TpD, $\bar{\sigma}$ desviación estándar de tres réplicas y % en relación a la concentración total. Análisis por método de HPLC* y turbidimétrico**.

Fracción	SOL**	INT*	CA*	OFM*	MOS*	RES**	TOT**	AO*
B	0.002±0.01	0.83±0.13	0.06±0.01	0.2±0.03	3.92±0.09	0.25±0.05	4.14±3.05	0.16±0.13
C	0.009±0.01	0.96±0.05	0.02±0.01	0.23±0.04	3.46±0.11	0.11±0.05	4.7±3.3	0.035±0.01
D	0.002±0.001	1.01±0.1	0.07±0.03	0.32±0.04	3.9±0.17	0.04±0.01	0.85±0.15	0.2±0.18

Tabla A.8. Porcentajes de recuperación de los SRM 2709 y 2710 obtenidos mediante digestión total en horno de microondas.

Promedio del porcentaje de recuperación de los estándares de referencia.		
ELEMENTO	SRM 2709	SRM 2710
Pb	84.6 ± 5.3	98 ± 6.7
Cd	55.7 ± 2.7	87.1 ± 4.5
As	88.8 ± 1.6	88.9 ± 2.4
Zn	79.5 ± 1.4	79.4 ± 3.2
Cu	95.3 ± 5	83.5 ± 1.9

SRM 2709: Estándar de referencia de suelo con bajas concentraciones de elementos. SRM 2710: Estándar de referencia de suelo con altas concentraciones de elementos ± desviación estándar de tres réplicas.

ANEXO II

CURVA DE CALIBRACIÓN PARA EL ANÁLISIS DE SULFATO DISUELTO POR UV.

El método turbidimétrico se realizó con un espectrofotómetro UV-visible DU 650 marca Beckman, a 420 nm de longitud de onda (λ) con un límite de detección de 1 mg SO_4^{2-} /L. La longitud de onda absorbida por el BaSO_4 fue registrada y la concentración del SO_4^{2-} de las muestras se determina comparando la lectura de turbidez con una curva estándar.

La curva de calibración fue preparada a partir de diluciones de una solución estándar de 100 mg L^{-1} , (con 0.1497 g de sulfato de sodio anhidro y aforando a 1 L), obteniendo soluciones de 5, 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg SO_4^{2-} L^{-1} . La lectura de SO_4^{2-} fue obtenida colocando en un matraz erlenmeyer, 100 mL de estándar, añadiendo 20 mL de la solución buffer, homogeneizando la mezcla en un sonicador Cole Parmer 8890 por 5 minutos y tomando de absorbancia a 420 nm de λ . Una segunda lectura fue registrada, agregando 1 g de BaCl_2 y agitando la muestra por 5 minutos. La curva de calibración se prepara graficando la diferencia de absorbancias respecto a BaCl_2 en función de la concentración de SO_4^{2-} . En la Tabla 1 se presentan los valores de absorbancia correspondientes a la concentración de sulfato. El ajuste de la curva fue obtenida con un coeficiente de correlación lineal (Figura 1).

Donde:

$$\text{Concentración de } \text{SO}_4^{2-} = A + B * X$$

$$A = -0.01127$$

$$B = 0.00565$$

$$R = 0.99245$$

$$SD = 0.02781$$

Tabla A.9. Valores de absorbancia sin (Abs s/BaCl₂) y con BaCl₂ (Abs c/BaCl₂), diferencia de absorbancias (Dif Abs) y concentración de SO₄²⁻ (en intercepto de la curva).

STD	Abs s/BaCl ₂	Abs c/BaCl ₂	Dif Abs	Conc o
0	0	-1.00E-05	-1.00E-05	1.993
5	1	1.08	0.01316	4.324
10	1.07	1.11	0.0365	8.455
20	1.07	1.15	0.08152	16.423
40	1.07	1.30	0.22925	42.570
60	1.07	1.44	0.3661	66.791
80	1.07	1.53	0.45699	82.878
100	1.07	1.59	0.516	93.322

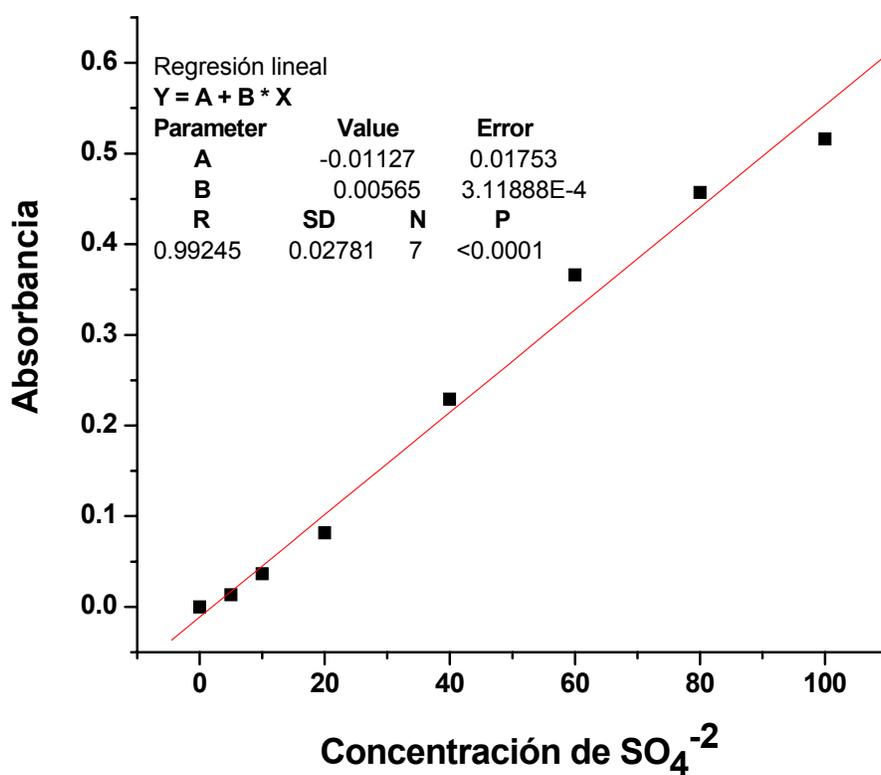


Figura A. Curva de calibración de SO₄²⁻ por UV.